
Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff

Manipulation of coherent superpositions in carbon disulfide

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl. Phys. Daniel Depenheuer aus

Wiesbaden-Sonnenberg

Mai 2010 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für angewandte Physik
Laser und Quantenoptik

Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff
Manipulation of coherent superpositions in carbon disulfide

genehmigte Dissertation von Dipl. Phys. Daniel Depenheuer aus Wiesbaden-Sonnenberg

1. Gutachten: Prof. Dr. Thomas Walther
2. Gutachten: Prof. Dr. Gerhard Birkel
3. Gutachten:

Tag der Einreichung: 17. Mai 2010

Tag der Prüfung: 21. Juni 2010

Darmstadt — D 17

Zusammenfassung

Die Manipulation kohärenter Superpositionen spielt in vielen Experimenten eine Rolle. Insbesondere ist es eine Herausforderung, bei diesen Manipulationen Dekohärenz und *Dephasing* Effekte zu vermeiden, da diese die kohärenten Superpositionen zerstören bzw. in der Detektion unsichtbar machen. In der vorliegenden Arbeit wird ein Experiment vorgestellt, in dem kohärente Superpositionen in Schwefelkohlenstoff angeregt und mittels Quantenbeatspektroskopie detektiert werden.

Für dieses Experiment wurde ein Ti:Saphir Lasersystem entwickelt, das Laserpulse mit einer Länge von 10 ns bis 30 ns (je nach Emissionswellenlänge) und Energien im Bereich einiger mJ zur Verfügung stellt. *Injection Seeding* mit einem schmalbandigen Diodenlaser ermöglicht den Betrieb am Fourier-Limit. Durch die Nutzung nichtlinearer Frequenzkonversionsprozesse lässt sich der spektrale Abdeckungsbereich erheblich steigern. Aufgrund der stabilen *Buildup*zeit lassen sich nicht nur höhere Harmonische erzeugen, sondern auch Summen- und Differenzfrequenzen zwischen dem Puls des Ti:Saphir Lasers und dem des Pumplasers. So lassen sich Wellenlängen zwischen 190 nm und 6000 nm erreichen.

Die Experimente mit Schwefelkohlenstoff werden in einem Überschallmolekülstrahl durchgeführt, um den Zustand der Moleküle vor dem Experiment hinreichend genau zu definieren und während des Experiments wechselwirkungsfreie Bedingungen zur Verfügung zu stellen. Durch die adiabatische Expansion des Molekülstrahls ins Vakuum werden die Moleküle rotatorisch und vibratorisch stark gekühlt. Vibratorisch ist beinahe ausschließlich der Grundzustand besetzt, während rotatorisch noch einige wenige weitere Zustände besetzt sind.

Die eigentliche Manipulation der kohärenten Superpositionen geschieht durch das Ein- und Ausschalten von elektrischen und magnetischen Feldern. Dies verändert die Energieaufspaltung der Niveaus durch Zeeman- bzw. Stark-Effekt, was die relative Phasenevolution der Unterzustände beeinflusst. Die relative Phase kann so eingefroren und die Phasenevolution später fortgesetzt werden. In der Arbeit konnten frühere Experimente mit Magnetfeldern nachvollzogen und das Zeitverhalten vollständig erklärt werden. Weiter war es möglich, die Experimente auf elektrische Felder zu übertragen. Es handelt sich hierbei um die ersten Experimente dieser Art.



Abstract

The manipulation of coherent superpositions is important in many experiments. In these experiments it is especially important to avoid decoherence and dephasing effects. These destroy the coherent superpositions or make them invisible in detection. This thesis presents experiments creating coherent superpositions in carbon disulfide and detecting them due to quantum beat spectroscopy.

For these experiments a Ti:sapphire laser system was developed which provides laser pulses of a length of 10 ns to 30 ns (depending on the emission wavelength) as well as energies of a few mJ. By applying injection seeding the linewidth of the laser is reduced to the Fourier transform limit. Utilizing nonlinear frequency conversion it is possible to increase the spectral coverage. As the buildup time of the laser system is very stable it is possible to use sum and difference frequency generation of the Ti:sapphire laser pulse with the pump pulse as well as higher harmonic generation. With these a spectral coverage from 190 nm to 6000 nm can be achieved.

The quantum beat spectroscopy experiments are performed in a supersonic jet that prepares the molecules in a well defined state as well as providing collisionless conditions during the experiment. The adiabatic expansion of the jet into the vacuum cools down the molecules. Nearly all of them are in the vibronic ground state while they are at least near the rotational ground state.

The experiments manipulating the coherent superpositions are performed utilizing switched electric and magnetic fields. These change the energy separation of the states by the Zeeman or Stark effect. Therefore the relative phase evolution of the states is influenced. The phase evolution can be stopped and restarted at the position it was stopped by turning the field off and on again. In this thesis previous experiments manipulating coherent superpositions using magnetic fields could be reproduced. Disambiguities in these experiments could be resolved. These experiments could be transferred to electric fields which were the first experiments of this kind.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Aufbau dieser Arbeit	3
2. Schwefelkohlenstoff	5
2.1. Physikalische, chemische und biologische Eigenschaften	5
2.2. Energiestruktur von Schwefelkohlenstoff	7
2.3. Verwendung und Herstellung von Schwefelkohlenstoff	8
3. Quantenbeats	9
3.1. Theoretische Beschreibung	10
3.2. Zeeman-Quantenbeats	13
3.3. Stark-Quantenbeats	17
3.4. Quantenbeats in der Literatur	18
3.5. Manipulation kohärenter Superpositionen	20
3.5.1. Phasenpropagation bei zeitveränderlichen elektrischen und magnetischen Feldern	20
3.5.2. Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkoh- lenstoff	21
4. Das Ti:Saphir Lasersystem	25
4.1. Der Seedlaser	28
4.2. Der Pumplaser	28
4.3. Der Ti:Saphir Laser	32
4.4. Betrieb bei 828 nm	33
4.5. Betrieb bei 971 nm	40
4.6. Nichtlineare Frequenzkonversion	44
4.7. Simulation des Ti:Saphir Lasers	46
4.8. Konfiguration des Lasers für weitere Experimente	49
5. Das Messsystem	51
5.1. Vakuumkammer und Molekülstrahlquelle	52
5.2. Störmagnetfeldkompensation	57
5.3. Eigenschaften des Molekülstrahls	60
5.4. Timing	65

6. Spektroskopische Messungen	67
6.1. Messverfahren	69
6.2. Messdatenauswertung	71
6.3. Ergebnisse der Messung	75
7. Manipulation der kohärenten Superpositionen	83
7.1. Geschaltete Magnetfelder	83
7.1.1. Verzögertes Einschalten des Magnetfeldes	86
7.1.2. Ausschalten des Magnetfeldes	90
7.1.3. Mehrfaches Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes	92
7.1.4. Vergleich der Ergebnisse mit früheren Messungen	94
7.2. Geschaltete elektrische Felder	94
7.2.1. Besonderheiten der Messung	96
7.2.2. Verzögertes Einschalten des elektrischen Feldes	100
7.2.3. Ausschalten des elektrischen Feldes	101
7.2.4. Mehrfaches Ein- und Ausschalten des elektrischen Feldes	102
8. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick	105
8.1. Ausblick	108
A. Atom- und Molekülaufbau	109
A.1. Atome	109
A.1.1. Wasserstoffatom	109
A.1.2. Relativistische Korrekturen	110
A.1.3. Feinstruktur	111
A.1.4. Hyperfeinstruktur	112
A.1.5. Lamb-Verschiebung	112
A.1.6. Mehrelektronenatome	113
A.1.7. Spin-Bahn Kopplung bei Atomen	114
A.1.8. Übergangsregeln für elektrische Dipolübergänge in Atomen	116
A.2. Moleküle	118
A.2.1. Das H_2^+ -Molekül	118
A.2.2. Das H_2 -Molekül	119
A.2.3. Diatomare Moleküle	120
A.2.4. Mehratomige Moleküle	122
A.2.5. Rotationszustände	123
A.2.6. Vibrationszustände	124
A.2.7. Kopplung zwischen Rotation und Vibration	125
A.2.8. Störungen von Molekülspektren	125
A.2.9. Verschiedene Störungstypen	128

1 Einleitung

Kohärente Superpositionen gehören wohl zu den unanschaulichsten und wenig intuitivsten Konzepten der Quantenmechanik^[1]. Dass sich ein (einzelnes) Teilchen gleichzeitig in mehreren Zuständen befinden kann, die wiederum miteinander wechselwirken können, widerspricht der menschlichen Alltagserfahrung oder anders ausgedrückt dem gesunden Menschenverstand. Dies wird insbesondere dann deutlich, wenn man das Konzept der Superposition von Zuständen auf makroskopische Objekte anwendet, wie es beispielsweise Schrödinger in seinem berühmten Gedankenexperiment gemacht hat^[2–4].

Eine Katze wird in eine Kiste gesperrt, aus der keinerlei Information nach außen dringen kann. Zusammen mit der Katze befinden sich in der Kiste eine Phiole mit Gift, ein Hammer, ein radioaktives Atom und ein Geigerzähler. Registriert der Geigerzähler den Zerfall des radioaktiven Atomkerns, so zerschlägt der Hammer die Phiole und die Katze stirbt. Zerfällt der Kern nicht, so überlebt die Katze. So lange die Kiste nicht geöffnet wird, befindet sich der Atomkern in einer Überlagerung der Zustände *zerfallen* und *nicht zerfallen*. Aufgrund der deterministischen Verknüpfung des Lebens der Katze mit dem Zustand des Atomkerns befindet sich auch diese in einer Superposition der Zustände *tot* und *lebendig*. Eine Vorstellung, die in der makroskopischen Welt unsinnig ist.

Ein weiteres klassisches Beispiel ist das Youngsche Doppelspaltexperiment^[5]. Die klassische Erklärung dieses Experiments basiert auf der Wellentheorie des Lichts. Eine kohärente Lichtquelle wird an zwei Spalten gebeugt. Die Superposition dieses an beiden Spalten gebeugten Lichts ergibt das bekannte Interferenzmuster. Geht man nun ins Photonenbild über und reduziert die Lichtstärke so weit, dass nur noch einzelne Photonen das Experiment passieren, ändert sich das (über der Zeit aufintegrierte) Interferenzmuster nicht^[6]. Die Erklärung hierfür ist, dass die Photonen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch den einen oder anderen Spalt gehen und die Wellenfunktionen dieser beiden Zustände miteinander interferieren. Das Photon geht also gewissermaßen durch beide Spalte und interferiert mit sich selbst.

Superpositionen spielen auch in einer ganzen Reihe weiterer Experimente eine (zum Teil entscheidende) Rolle. Ein populäres Beispiel ist der Quantencomputer. Er wurde bereits 1982 von R.P. Feynman vorgeschlagen um Quantensysteme zu simulieren^[7]. Der Quantencomputer ermöglicht es, den bisher exponentiellen Zuwachs der Rechenzeit mit dem Wachsen des Parameterraums bei der Simulation quantenmechanischer Probleme zu reduzieren. 1985 stellte D. Deutsch ein Modell

für den universellen Quantencomputer vor^[8], das quantenmechanische Pendant zur Turing Maschine^[9]. Populär wurden Quantencomputer erst 1997, als gezeigt wurde, dass sich mit ihrer Hilfe auch klassische Probleme effizienter lösen lassen als mit konventionellen Computern. L.K. Grover stellte ein Verfahren vor, das mit Hilfe eines Quantencomputers eine Datenbank effizient durchsucht^[10], P.W. Shore fand Algorithmen, mit denen sich Primfaktorzerlegungen und diskrete Logarithmen berechnen lassen und der Rechenaufwand nur polynomiell mit der Größe der Eingangsparameter ansteigt^[11]. D.P. DaVincenzo stellte in einer Arbeit^[12] die Anforderungen an einen Quantencomputer zusammen. Problematisch sind davon bis heute die Skalierbarkeit der Anzahl der Qbits und die Forderung, dass die Gatezeiten deutlich kürzer sein müssen als die Dekohärenzzeit, was insbesondere mit steigender Anzahl der Qbits problematisch wird. Bisherige Realisierungen^[13] sind daher als eine Art *proof-of-concept* anzusehen.

Als letztes Beispiel für Experimente, bei denen kohärente Superpositionen eine Rolle spielen soll die Quantenbeatspektroskopie vorgestellt werden^[14,15]. Bei dieser werden in einem Atom oder Molekül mehrere (nicht entartete) Zustände kohärent angeregt. Im einfachsten Fall betrachtet man nun die Fluoreszenz dieser Zustände, bei der eine dem exponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensität überlagerte Oszillation beobachtet wird. Diese Oszillationen werden Quantenbeats genannt, da sie von einer Schwebung der Phasen der kohärent angeregten Zustände verursacht werden (engl. *beat* $\hat{=}$ Schwebung). In gewisser Weise stellt die Quantenbeatspektroskopie ein Analogon zum Youngschen Doppelspaltexperiment dar^[16], da in beiden das Interferenzmuster dadurch entsteht, dass es mehrere Weg vom Ausgangs- zum Endzustand gibt, die nicht unterschieden werden können. Weiter verschwindet in beiden Experimenten die Interferenz, wenn die zurückgelegten Wege unterscheidbar werden.

Der scheinbare Widerspruch zwischen dem Auftreten (und der Wichtigkeit) von Superpositionen im Mikrokosmos und deren Fehlen im Makrokosmos lässt sich lösen, wenn es einen Mechanismus gibt, der kohärente Superpositionen in irgendeiner Form zerstört. Eben solch ein Mechanismus wird durch die Dekohärenztheorie^[1] zur Verfügung gestellt. Diese besagt vereinfacht ausgedrückt, dass kohärente Superpositionen durch die Wechselwirkung mit der Umgebung zerstört werden. Mathematisch betrachtet gehen die Nebendiagonalelemente der Zustandsmatrix gegen Null. Je größer ein Objekt ist, desto stärker wird die Wechselwirkung mit der Umgebung und desto schneller verschwinden die Superpositionen. Daher werden sie bei makroskopischen Objekten (im Normalfall) nicht beobachtet. Die Dekohärenztheorie erklärt viele experimentelle Effekte sehr gut. Interessant ist aber immer wieder die Frage, welche äußeren Einflüsse man auf ein System einwirken lassen kann, ohne kohärente Superpositionen zu zerstören oder was notwendig ist, um gerade dies zu tun.

In dieser Arbeit soll der erste Teil dieser Frage untersucht werden. Hierzu wird

die Quantenbeatspektroskopie an Schwefelkohlenstoff im Bereich des 10V-Bandes verwendet. Die Schwefelkohlenstoffmoleküle werden hierbei schnell geschalteten elektrischen und magnetischen Feldern ausgesetzt, um zu untersuchen, ob dies die angeregten kohärenten Superpositionen zerstört oder nicht. Die Quantenbeatspektroskopie wird hierbei als Werkzeug genutzt, um die kohärenten Superpositionen zu beobachten. Konkret ermöglicht sie es, die Phasenevolution und den (ggf. zeitlich veränderlichen) Anteil kohärenter Superpositionen der Zustände zu vermessen.

In der Arbeitsgruppe von Prof. J.R. Huber an der Universität Zürich wurden bereits Experimente zur Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff durchgeführt^[17–19]. Diese nachzuvollziehen und die teils beobachtete Diskrepanz^[20] zwischen dem Zeitverlauf des gemessenen Magnetfeldes und dem aus dem zeitlichen Verlauf der Quantenbeats berechneten Magnetfeld aufzuklären, ist Teil dieser Arbeit. Des Weiteren wurden die Experimente mit Magnetfeldern, die ein- und ausgeschaltet werden, auf elektrische Felder übertragen, wobei es sich um die ersten Experimente dieser Art handelt.

1.1 Aufbau dieser Arbeit

An diese Einleitung schließt sich in Kap. 2 eine Vorstellung von Schwefelkohlenstoff an, wobei auf die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften, die Energiestruktur sowie die Herstellung und einige Beispiele der (industriellen) Verwendung von Schwefelkohlenstoff eingegangen wird.

In Kap. 3 werden die zur Detektion der kohärenten Superpositionen eingesetzten Quantenbeats vorgestellt. Hierzu wird ein einfaches Theoriemodell dargestellt und im Speziellen auf die in dieser Arbeit verwendeten Zeeman- und Stark-Quantenbeats eingegangen. Des Weiteren wird eine Auswahl an Experimenten vorgestellt, insbesondere diejenigen, die sich bereits mit der Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff beschäftigt haben.

Das als Lichtquelle verwendete Lasersystem wird in Kap. 4 vorgestellt. Die Fähigkeiten des entwickelten Ti:Saphir Lasersystems gehen weit über die für diese Arbeit benötigten Eigenschaften hinaus. Es werden eine vollständige Charakterisierung des Systems im Betrieb bei zwei Wellenlängen, sowie die durchgeführten nichtlinearen Frequenzkonversionsprozesse präsentiert. Die Darstellung in diesem Kapitel ist bewusst detailliert gehalten, um für nachfolgende Arbeiten als Referenz zu dienen.

Im Anschluss daran geht Kap. 5 auf das verwendete Messsystem und seine Eigenschaften ein. Das System besteht aus einer HV-Vakuumkammer, einer Quelle für einen Überschallmolekülstrahl sowie einem Detektorsystem zur Aufzeichnung des Fluoreszenzlichts. Die Quelle des Überschallmolekülstrahls und dessen Eigenschaften

ten wurden durch Messungen charakterisiert.

Die bekannten Übergänge in Schwefelkohlenstoff im Bereich des 10V-Bandes wurden spektroskopisch untersucht, um die für weitere Experimente geeigneten auszuwählen. Eine Beschreibung der Messungen sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse finden sich in Kap. 6.

Die durchgeführten Messungen zur Manipulation der kohärenten Superpositionen werden in Kap. 7 beschrieben. Es war möglich, die Phasenevolution der Zustände sowohl durch geschaltete Magnetfelder, als auch durch geschaltete elektrische Felder zu manipulieren. Im Fall der geschalteten Magnetfelder konnte das Zeitverhalten vollständig erklärt werden, während es sich bei den Messungen mit geschalteten elektrischen Feldern um die ersten derartigen Messungen handelt, die in der Literatur beschrieben werden.

Die Arbeit schließt im Kap. 8 mit einer Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse, sowie einem Ausblick auf mögliche Folgeexperimente.

Anhang A ist eine im Rahmen dieser Arbeit entstandene Kurzreferenz zur Atom- und Molekülphysik. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, mag aber dem ein oder anderen Leser als Gedächtnisstütze dienen.

2 Schwefelkohlenstoff

In dieser Arbeit wird Schwefelkohlenstoff (Strukturformel CS_2) verwendet, da er bereits in einer Vielzahl von Experimenten untersucht wurde, insbesondere auch unter Zuhilfenahme der Quantenbeatspektroskopie^[21–24]. Hierbei zeigte sich, dass Schwefelkohlenstoff für diese Art der Spektroskopie gut geeignet ist. Die Lebensdauern der angeregten elektronischen Zustände liegen im Bereich einiger μs ^[24], es lassen sich hohe Modulationstiefen erreichen^[21] und auch mit moderaten magnetischen Feldern lassen sich gut beobachtbare Beatfrequenzen erzielen^[21,25,26].

In den Fokus spektroskopischer Untersuchungen kam Schwefelkohlenstoff bereits in den 1930er Jahren^[27], wo es durch ein komplexes Spektrum im ultravioletten Spektralbereich auffiel. Eine erste detaillierte Untersuchung der Bandstruktur wurde von Klemann durchgeführt^[28], der auch eine erste Einteilung in Bänder durchführte. Eine Verfeinerung dieser Einteilung gelang Jungen et al.^[29,30]. Ochi et al. waren die Ersten denen es gelang, einzelne rovibronische Zustände von Schwefelkohlenstoff im UV-Bereich anzuregen und zu vermessen^[21]. Hierbei zeigten sich stark variierende Eigenschaften der Zustände, auch innerhalb eines Bandes. Weitere Studien zeigten, dass diese schnell wechselnden Eigenschaften durch eine Kopplung der elektronischen Zustände untereinander verursacht werden^[31–35]. Des Weiteren koppelt der $\text{B}_2(^3\text{A}_2)$ Triplett-Zustand an hoch angeregte Niveaus des elektronischen Grundzustands^[24,36–39]. Durch diese vielen Untersuchungen gibt es eine breite Datenbasis über die Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff sowie über die experimentellen Methoden, die zur Untersuchung genutzt wurden. Auf dieses Wissen wurde im Rahmen dieser Arbeit zurück gegriffen. Im Folgenden sollen die Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff kurz vorgestellt werden.

2.1 Physikalische, chemische und biologische Eigenschaften

Reiner Schwefelkohlenstoff ist unter Normalbedingungen eine durchsichtige Flüssigkeit mit schwachem Eigengeruch^[40,41], der sich aber durch Verunreinigungen oder Reaktionen mit Spurenstoffen in der Luft schnell in Richtung Fäulnisgeruch verändert. Einige Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Weiterhin wichtig ist die hohe Reaktivität von Schwefelkohlenstoff. In Verbindung mit Sauerstoff ist er nicht nur leicht brennbar, sondern auch explosiv^[41]. Der-

Dynamische Viskosität	20 °C	0,363 mPa s
Schmelztemperatur		–111,6 °C
Siedetemperatur		46,5 °C
Zündtemperatur		95 °C
Flammpunkt		–30 °C
Brechungsindex		1,63
Dampfdruck	0 °C	170 mbar
Dampfdruck	10 °C	264 mbar
Dampfdruck	20 °C	398 mbar
Dampfdruck	30 °C	580 mbar
Dichte	20 °C	1,26 g/cm ³
Wasserlöslichkeit		schlecht
Explosionsgrenzen	untere	1 Vol %
	obere	60 Vol %
leichtentzündlich		
giftig		

Tab. 2.1.: Die Tabelle fasst einige der physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff zusammen^[40,41].

artige Gemische können schon durch elektrostatische Aufladung zur Explosion gebracht werden^[40]. Des Weiteren sind heftige teils explosive Reaktionen mit Metallen in Pulverform, Eisen, Eisenoxid, Alkalimetallen, Halogenen, Halogen-Halogenverbindungen, Aziden, Stickstoffoxid, Aktivkohle sowie einigen Säuren und Oxidationsmitteln bekannt^[40,41]. Schwefelkohlenstoff ist auch ein gutes Lösungsmittel für viele Kunststoffe, Gummisorten und Fette^[42,43].

Schwefelkohlenstoff ist giftig und kann gut durch Haut und Schleimhäute in den Körper aufgenommen werden, sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustand^[40,41,44]. Häufige Reaktionen auf kleinere Mengen sind Reizungen der Kontaktstellen, Übelkeit, Erbrechen und Kopfschmerzen. Bei größeren Mengen und/oder längerer Exposition kommen Atemprobleme bis hin zur Atemlähmung, Schädigungen des Nervensystems, Psychosen, Muskelbeschwerden, Änderungen im Blutbild und Herzrhythmusstörungen sowie Schädigungen von Niere und Leber hinzu.

Für den Umgang mit Schwefelkohlenstoff lassen sich hieraus zwei Konsequenzen ziehen. Zum einen müssen alle Teile, mit denen Schwefelkohlenstoff in Kontakt kommt, gegenüber diesem beständig sein. Zum anderen müssen der Kontakt mit und die Freisetzung von Schwefelkohlenstoff verhindert werden, was sich durch die möglichst durchgängige Verwendung geschlossener Systeme leicht verwirklichen lässt.

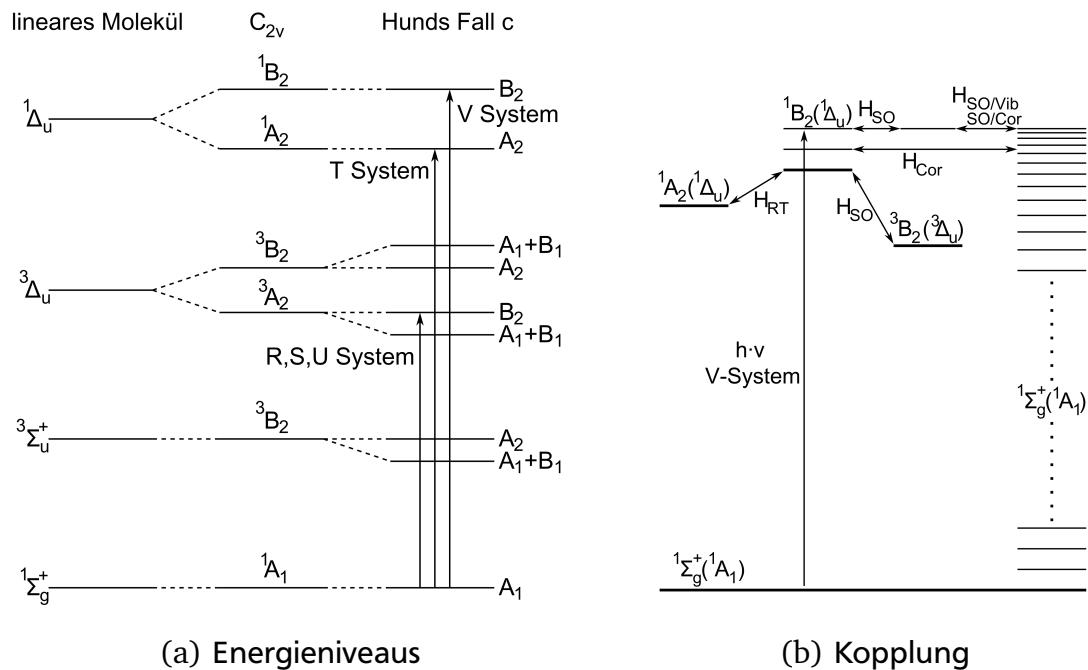


Abb. 2.1.: Diagramm a) zeigt schematisch die untersten elektronischen Energieniveaus von Schwefelkohlenstoff nach Ref. 38, Diagramm b) die Kopplung der Energieniveaus untereinander nach Ref. 39 am Beispiel des V-Bandes.

2.2 Energiestruktur von Schwefelkohlenstoff

Wie bereits oben erwähnt, ist die Energiestruktur von Schwefelkohlenstoff sehr kompliziert, wurde ausführlich untersucht^[21,31–35] und konnte prinzipiell geklärt werden^[24,36–39]. Die komplizierte Energiestruktur wird durch die vielseitige Kopplung der Niveaus untereinander verursacht. Die Energiestruktur der unteren elektronischen Zustände und die Kopplung des V-Systems, welches aus dem $^1B_2(^1\Delta_u)$ Zustand hervorgeht, an die übrigen elektronischen Zustände sind schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Zu beachten ist, dass nur ein Teil der Zustände optisch zugänglich ist und spektroskopisch untersucht wurde. Die entsprechenden Übergänge sind ebenfalls in Abb. 2.1(a) dargestellt. Die ursprünglich beschriebenen R-, S- und U-Bänder^[28–30] konnten später einem einzelnen Übergang in das $^3A_2(^3\Delta_u)$ Niveau zugeordnet werden^[45]. Die anfänglich fehlerhafte Zuordnung kam durch die stark variierenden Eigenschaften der Zustände dieses Niveaus zustande, wobei das U-System von Beginn an nur eine Sammlung von Niveaus war, die sich ansonsten nicht zuordnen ließen ($U \hat{=}$ *unassigned*)^[28].

Die vielfältige Kopplung der Zustände ist exemplarisch für das in dieser Arbeit verwendete V-System in Abb. 2.1(b) dargestellt. Eine auf das gesamte Band homogen wirkende Störung ist der Renner-Teller Effekt, der das $^1\Delta_u$ Niveau erst in die 1A_2

und 1B_2 Komponenten aufspaltet. Die Spin-Orbit Kopplung mit dem $^3B_2(^3\Delta_u)$ Niveau und die Coriolis Kopplung an hoch angeregte Niveaus des elektronischen Grundzustands sind für die meisten Zustände im V-System recht schwach. Ein Großteil der Störungen wird durch eine Spin-Orbit Kopplung an Hintergrundzustände verursacht, die ihrerseits wieder durch Spin-Orbit/vibronische oder Spin-Orbit/Coriolis Wechselwirkungen an hoch angeregte Niveaus des elektronischen Grundzustands koppeln. Nach Ref. 39 handelt es sich bei den Hintergrundzuständen oft (aber nicht ausschließlich) um Zustände des $^3A_2(^3\Delta_u)$ Niveaus.

2.3 Verwendung und Herstellung von Schwefelkohlenstoff

Seit den 1950er Jahren ist es möglich, Schwefelkohlenstoff unter Zuhilfenahme von Katalysatoren aus Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffen herzustellen^[46]. Bis dahin wurde Schwefelkohlenstoff unter Luftausschluss produziert, indem Schwefeldämpfe über glühende Holzkohle geleitet wurden^[47]. Natürliche Quellen für Schwefelkohlenstoff sind heiße, vulkanische Schwefelquellen und Fäulnisprozesse^[41].

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts ist bekannt, dass Schwefelkohlenstoff als Glanzbildner bei der galvanischen Silberabscheidung in einem Elektrolytbad eingesetzt werden kann^[48]. Dabei entstehen nahezu spiegelnde Silberschichten. Des Weiteren wird Schwefelkohlenstoff in der Textilindustrie zur Herstellung von Cellulosefasern eingesetzt. Aufgrund der guten Löslichkeit vieler Stoffe in Schwefelkohlenstoff^[41] und den fehlenden Wasserstoff- und Halogenbanden wird Schwefelkohlenstoff in der Infrarotspektroskopie eingesetzt^[49,50]. Neben vielen anderen Verwendungsformen kann Schwefelkohlenstoff aufgrund seines hohen Brechungsindex von 1,62 auch zum Erkennen falscher Diamanten eingesetzt werden, da Diamanten im Gegensatz zu Glas aufgrund ihres hohen Brechungsindex in Schwefelkohlenstoff deutlich sichtbar bleiben.

3 Quantenbeats

Bei Quantenbeats handelt es sich um ein quantenmechanisches Schwebungsphänomen, das auftritt, wenn zwei oder mehr nicht entartete Niveaus in einem Atom oder Molekül kohärent angeregt werden. Die Phasen dieser Zustände laufen aufgrund der Energiedifferenz stetig auseinander, was sich in oszillierenden Eigenschaften weiterer Wechselwirkungen bemerkbar macht. Im einfachsten Fall kann die Fluoreszenzintensität beobachtet werden^[51,52] (siehe auch Abb. 3.1). Dem exponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensität sind dann Oszillationen überlagert, deren Frequenz proportional zur Energiedifferenz der kohärent angeregten Niveaus ist.

In Abb. 3.2 sind einige mögliche Schemata zur Messung von Quantenbeats zusammengefasst. Abb. 3.2(a) zeigt die eben bereits angesprochene Möglichkeit der Anregung einer kohärenten Superposition und die anschließende Beobachtung des Fluoreszenzzerfalls. Die anderen Varianten verwenden jeweils einen zweiten Laser, der als *Probeler* eingesetzt wird, um das Quantenbeatsignal zu erfassen. Da zwei Laser resonant eingestrahlt werden, spricht man hier auch von Doppelresonanzspektroskopie^[53]. In Abb. 3.2(b) wird hierfür das gleiche Niveauschema verwendet wie bei der Beobachtung der Fluoreszenz in Abb. 3.2(a), nur dass statt der Messung der Fluoreszenz mit dem *Probeler* die stimulierte Emission oder Transmission gemessen wird^[54,55]. Mit dem Schema in Abb. 3.2(c) lassen sich kohärente Superpositionen im (aufgespaltenen) Grundzustand anregen und nachweisen^[56]. In Abb. 3.2(d) ist schließlich das gängigste Verfahren zur Messung von Quantenbeats durch ein *Pump-Probe* Schema dargestellt^[53,57,58]. Der Nachweis der Quantenbeats geschieht hier oft durch die Messung der (integrierten) Fluoreszenzintensität oder der Ionisationsrate in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen *Pump*- und *Probeler*.

Die Quantenbeatspektroskopie wird oft mit dem Youngschen Doppelspaltexperiment verglichen^[16,59–61]. In diesem entsteht ein Interferenzmuster, da der Weg eines die Apparatur passierenden Photons nicht bestimmt ist und die Wellenfunktionen der beiden möglichen Zustände miteinander interferieren. Werden Quantenbeats wie in Abb. 3.2(a) dargestellt gemessen, so ist der Weg vom Ausgangszustand $|g\rangle$ über die angeregten Zustände $|i\rangle$ zum Endzustand $|f\rangle$ ebenfalls nicht eindeutig bestimmt und es werden Interferenzen in Form von Quantenbeats sichtbar. Wird der Weg unterscheidbar, so verschwindet wie auch im Doppelspaltexperiment die Interferenzstruktur^[25,62].

Da das Auftreten von Quantenbeats ein Einteilchenphänomen ist, ist die Quan-

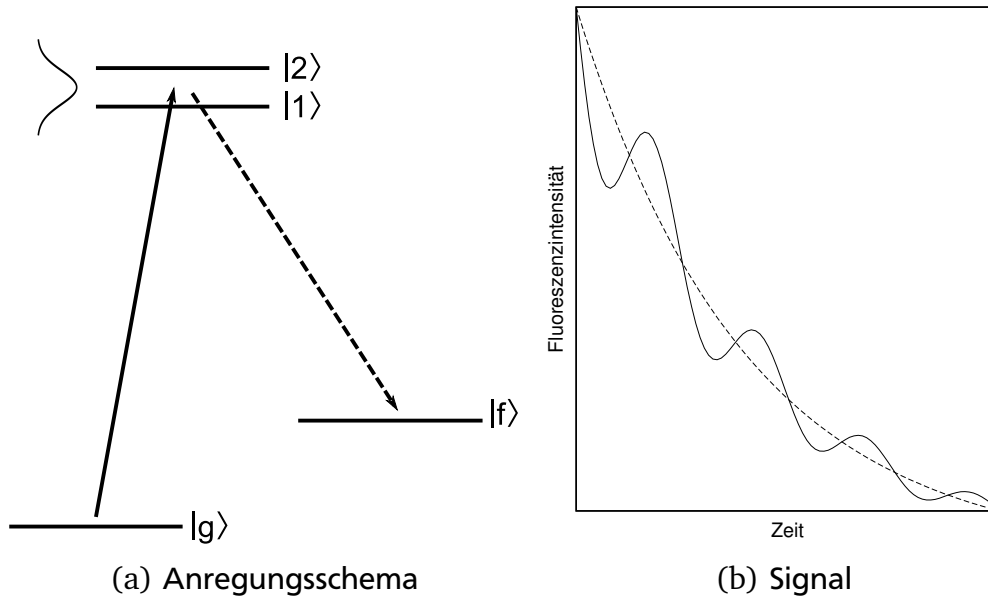


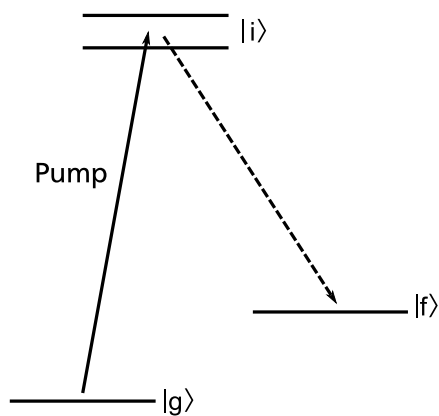
Abb. 3.1.: Das Diagramm zeigt das verwendete Anregungsschema sowie das zu erwartende Fluoreszenzsignal.

tenbeatspektroskopie in erster Näherung eine dopplerfreie Spektroskopie^[14], da die Energieverschiebung der beteiligten Niveaus in erster Näherung gleich ist. Der verbleibende Dopplereffekt ist meist vernachlässigbar. Zu beachten ist der relativistische Dopplereffekt, dessen Einfluss bei den üblicherweise auftretenden Geschwindigkeiten aber gering ist.

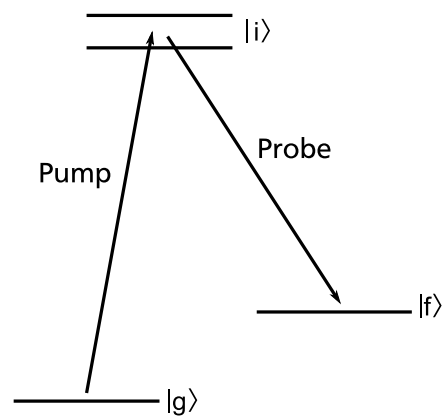
In dieser Arbeit wurden Zeeman- und Stark-Quantenbeats in Schwefelkohlenstoff erzeugt, wobei die Beobachtung durch Messung der Fluoreszenzintensität geschah. Das Experiment verwendet also das in Abb. 3.2(a) vorgestellte Niveauschema, auf welches die weiteren Darstellungen auch beschränkt werden. Zunächst wird in Kap. 3.1 kurz dargestellt, wie sich Quantenbeats theoretisch beschreiben lassen. In den Kap. 3.2 und 3.3 wird auf Zeeman- und Stark-Quantenbeats eingegangen. Daran anschließend werden in Kap. 3.4 einige Experimente zur Quantenbeatspektroskopie vorgestellt. Kap. 3.5 beschäftigt sich schließlich mit der Möglichkeit, kohärente Superpositionen zu manipulieren und dies unter Zuhilfenahme der Quantenbeatspektroskopie zu messen.

3.1 Theoretische Beschreibung

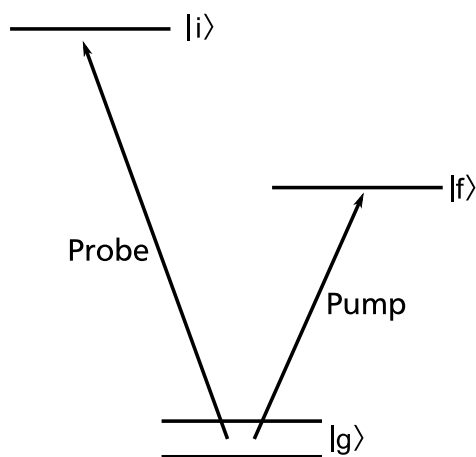
Die theoretische Beschreibung der Quantenbeats wird auf das Λ -System beschränkt, da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich dieses verwendet wird. Um die Darstellung zu vereinfachen, wird davon ausgegangen, dass nur zwei Niveaus



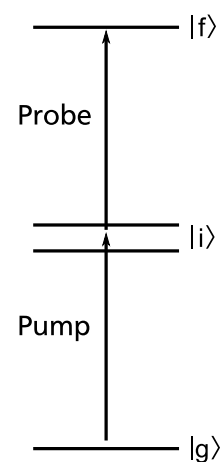
(a) Λ -Schema.



(b) Λ -Schema mit *Probelaser*.



(c) V-Schema



(d) Doppelresonanzquantenbeatspektroskopie

Abb. 3.2.: Die Diagramme zeigen verschiedene mögliche Schemata zur Messung von Quantenbeats. In Diagramm a) ist ein einfaches Schema mit der Messung des Fluoreszenzlichts dargestellt. Diagramm b) stellt ein Schema unter Verwendung eines *Probelasers* dar, bei z.B. die stimulierte Emission gemessen wird. Ein mögliches Schema zur Vermessung kohärenter Superpositionen im Grundzustand ist in Diagramm c) abgebildet. Diagramm d) zeigt ein Schema zur Doppelresonanzquantenbeatspektroskopie. Hier kann beispielsweise ein autoionisierender Zustand angeregt und die Ionisationsrate in Abhängigkeit von der Verzögerung der Beiden Laserpulse gemessen werden.

angeregt werden. Dieses Schema ist in Abb. 3.1(a) dargestellt. Die folgende Darstellung orientiert sich an Vorbildern aus der Literatur^[14–16,25,53,62–66].

Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine kohärente Superposition der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ angeregt:

$$|\Psi(t=0)\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle. \quad (3.1)$$

Die Quadrate der Koeffizienten c_1 und c_2 entsprechen der Wahrscheinlichkeit, den jeweiligen Zustand angeregt zu haben. Sie können durch das Übergangsdipolmatrixelement $\mu_{ig} = \langle i | \mu | g \rangle$ mit $i \in [1, 2]$ ersetzt werden:

$$|\Psi(t=0)\rangle = \mu_{1g} |1\rangle + \mu_{2g} |2\rangle. \quad (3.2)$$

Die Zeitevolution lässt sich unter der Annahme, dass der Laserpuls sehr kurz gegenüber den anderen auftretenden Zeitskalen ist durch

$$|\Psi(t)\rangle \simeq c_{1g} e^{-(\frac{iE_1}{\hbar} + \frac{\gamma_1}{2})t} |1\rangle + c_{2g} e^{-(\frac{iE_2}{\hbar} + \frac{\gamma_2}{2})t} |2\rangle \quad (3.3)$$

darstellen, wobei γ_1 und γ_2 phänomenologisch als Lebensdauern der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ eingeführt werden. Im Experiment wird die Fluoreszenzintensität gemessen, die durch

$$I_{fl}(t) \sim |\langle f | \mu | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (3.4)$$

dargestellt wird. Unter Berücksichtigung von Gl. 3.3 ergibt sich

$$I_{fl}(t) \sim |\mu_{1g}|^2 |\mu_{f1}|^2 e^{-\gamma_1 t} + |\mu_{2g}|^2 |\mu_{f2}|^2 e^{-\gamma_2 t} + 2|\mu_{1g}\mu_{2g}\mu_{f1}\mu_{f2}| e^{-\frac{(\gamma_1 + \gamma_2)t}{2}} \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right). \quad (3.5)$$

Hierbei wurde die gleiche Notation wie oben verwendet. Die erste Zeile der Gleichung beschreibt die beiden unabhängigen exponentiellen Zerfälle der angeregten Zustände, während die zweite Zeile eine gedämpfte Oszillation beschreibt, die Quantenbeats. Sie entstehen, da die Phasenfaktoren der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ aufgrund der Energiedifferenz auseinander laufen und stellen somit eine Möglichkeit dar, die relative Phase der Zustände zu beobachten, obwohl die Phasenfaktoren an sich nicht zu beobachten sind. Ebenso lässt sich natürlich die Energiedifferenz der Zustände aus einer Messung der Beatfrequenz $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$ bestimmen.

Werden mehr als zwei Zustände kohärent angeregt, so muss die Gleichung entsprechend ergänzt werden. Es erscheinen zusätzliche Summanden für die unabhängigen exponentiellen Zerfälle, sowie für jedes Paar kohärent angeregter

Zustände ein weiterer Summand, der die Schwebung dieser beiden Niveaus beschreibt:

$$I_{fl}(t) \sim \sum_i |\mu_{ig}|^2 |\mu_{fi}|^2 e^{-\gamma_i t} + \sum_{i,j,i \neq j, j > i} 2|\mu_{ig}\mu_{jg}\mu_{fi}\mu_{fj}| e^{-\frac{(\gamma_i + \gamma_j)t}{2}} \cos\left(\frac{(E_j - E_i)t}{\hbar}\right). \quad (3.6)$$

Unter der Annahme, dass die Lebensdauer der angeregten Zustände gleich ist, folgt die Fluoreszenzintensität nach Gl. 3.5 einer Funktion der Form

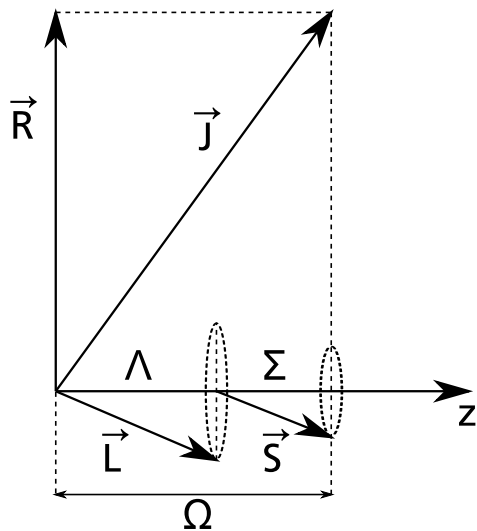
$$I_{fl}(t) = (A + B \cos(\omega t + \Phi_0)) e^{-\gamma t}. \quad (3.7)$$

Der Phasenfaktor Φ_0 ist notwendig, wenn die relative Phase der Zustände bei der Anregung nicht Null ist und muss in diesem Fall in allen bisherigen Gleichungen sinngemäß ergänzt werden. Abb. 3.1(b) zeigt beispielhaft ein solches Fluoreszenzsignal. Das Verhältnis B/A wird als Modulationstiefe der Quantenbeats bezeichnet. Die maximal erreichbare Modulationstiefe hängt von den Eigenschaften des angeregten Übergangs ab und ist meist deutlich kleiner als Eins. Die Berechnung der maximalen Modulationstiefe wird in den Ref. 21 und 67 diskutiert.

3.2 Zeeman-Quantenbeats

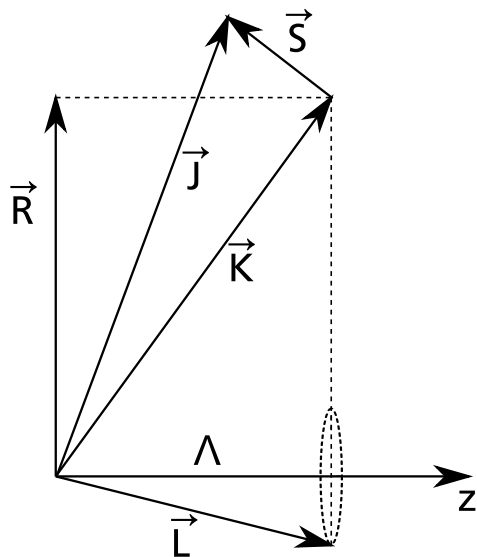
Man spricht von Zeeman-Quantenbeats, wenn bei einem quantenbeatspektroskopischen Experiment die angeregten Niveaus durch den Zeeman-Effekt aufgespalten wurden. Der Zeeman-Effekt beschreibt die Kopplung eines Drehimpulses \mathbf{J} mit der Quantenzahl J an ein äußeres Magnetfeld, wobei der Zustand in $2J+1$ Unterzustände aufspaltet, die den möglichen Projektionen von \mathbf{J} auf die Achse des Magnetfeldes entsprechen, mit $m_J = -J, -J+1, \dots, J$. Sowohl der normale, als auch der anormale Zeeman-Effekt in Atomen werden in der Literatur ausführlich beschrieben^[66,68,69]. Auf eine Diskussion wird daher an dieser Stelle verzichtet. Betrachtet wird nur der für diese Arbeit wichtige Fall des Zeeman-Effekts bei linearen Molekülen. Die Darstellung orientiert sich hierbei an Ref. 70.

Die Schwierigkeit in der Betrachtung ergibt sich aus der Tatsache, dass in Molekülen sehr viele verschiedene Drehimpulse und Spins miteinander koppeln können. Dies sind die Bahndrehimpulse und Spins der Elektronen sowie die Drehimpulse der Rotationsfreiheitsgrade. Die verschiedenen Möglichkeiten der Kopplungen sind in den Hundschen Fällen der Drehimpulskopplung beschrieben. Insbesondere soll hier auf die Fälle a) und b) eingegangen werden, da die Fälle c) und d) meist nur bei Molekülen, die schwere Atome beinhalten (Fall c)) bzw. hoch angeregt sind (Fall d)), relevant werden. Eine kurze Darstellung der Fälle a) und b) wird in den Abb. 3.3 und 3.4 gegeben.



Die Kopplung des Elektronenspins \mathbf{S} mit dem Magnetfeld, das durch die Präzession des elektronischen Bahndrehimpulses \mathbf{L} entsteht, ist stärker, als die zwischen \mathbf{L} und \mathbf{S} . Beide präzedieren unabhängig um die Symmetrieachse. Wohldefinierte Quantenzahlen sind die Projektionen Λ und Σ von \mathbf{L} und \mathbf{S} auf die Symmetrieachse in z -Richtung, sowie ihre Summe $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ergibt sich aus dem Rotationsdrehmoment \mathbf{R} senkrecht zur Symmetrieachse und den Projektionen Λ und Σ mit $\mathbf{J} = \mathbf{R} + (\Lambda + \Sigma)\mathbf{z}$.

Abb. 3.3.: Fall a) der Hund'schen Fälle der Drehimpulskopplung.



Die Kopplung des Bahndrehimpulses der Elektronen mit der Molekülachse ist stärker als mit dem Elektronenspin (schwache Spin-Orbit Kopplung). Die Projektion Λz von \mathbf{L} und der Vektor \mathbf{R} koppeln zum Drehimpuls $\mathbf{K} = \Lambda z + \mathbf{R}$, der dann mit dem Spin \mathbf{S} zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S}$ koppelt.

Abb. 3.4.: Fall b) der Hund'schen Fälle der Drehimpulskopplung.

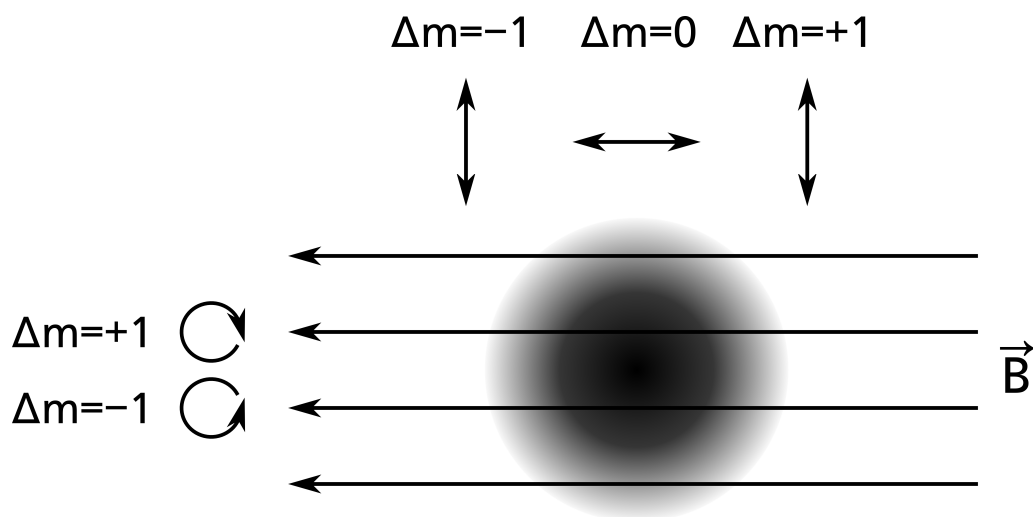


Abb. 3.5.: Das Diagramm stellt die Polarisationsabhängigkeit der Wechselwirkung von Licht mit einem Atom oder Molekül in einem Magnetfeld dar. In Feldrichtung werden nur $\Delta m = \pm 1$ Übergänge beobachtet. Senkrecht zum Magnetfeld sind alle Übergänge sichtbar, die linear polarisiert sind. Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$ sind hier identisch polarisiert.

In Fall a) ist die Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} der Elektronen und ihrem Spin \mathbf{S} kleiner, als die zwischen dem Spin und dem durch die Präzession des Bahndrehimpulses um die Molekülachse entstehenden Magnetfeld. \mathbf{L} und \mathbf{S} präzedieren daher unabhängig voneinander um die Molekülachse, ihre Projektionsquantenzahlen werden mit Λ und Σ bezeichnet. Das magnetische Moment bzgl. der Molekülachse ist dann gegeben durch

$$\mu_{\Omega} = (\Lambda + 2\Sigma) \mu_B. \quad (3.8)$$

Wenn das Molekül rotiert, präzediert die Symmetrieachse des Moleküls um den Drehimpuls \mathbf{J} und das zeitlich gemittelte magnetische Moment parallel zu \mathbf{J} ergibt sich zu

$$\langle \mu_J \rangle = \mu_{\Omega} \cos(\mathbf{z}, \mathbf{J}) = (\Lambda + 2\Sigma) \mu_B \frac{\Lambda + \Sigma}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (3.9)$$

In Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes \mathbf{B} präzediert dieses magnetische Moment um die Richtung von \mathbf{B} und ergibt sich zeitgemittelt zu

$$\mu_{eff} = \langle \mu_J \rangle \cos(\mathbf{J}, \mathbf{B}) = \frac{(\Lambda + 2\Sigma)(\Lambda + \Sigma) M}{J(J+1)} \mu_B, \quad (3.10)$$

wobei M die Quantenzahl der Projektion von \mathbf{J} auf die Richtung von \mathbf{B} ist, die die $2J+1$ Werte von $-J$ bis J annehmen kann. Die Energieverschiebung eines Zustands ist damit gegeben durch

$$\Delta E = \mu_{eff} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.11)$$

In Fall b) der Hundschen Fälle der Drehimpulskopplung koppelt der Bahndrehimpuls \mathbf{L} an die Molekülachse, der Elektronenspin \mathbf{S} koppelt aber mit der Rotationsachse, mit

$$\mu_L = \Lambda\mu_B \quad (3.12)$$

und

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B. \quad (3.13)$$

Projiziert auf die Achse des Gesamtdrehimpulses ergibt sich dann das zeitgemittelte magnetische Moment

$$\langle\mu_J\rangle = \Lambda\mu_B \cos(\mathbf{z}, \mathbf{K}) \cos(\mathbf{K}, \mathbf{J}) + 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}), \quad (3.14)$$

das wegen der Präzession von \mathbf{J} um \mathbf{B} wiederum zeitgemittelt auf die Richtung von \mathbf{B} projiziert wird:

$$\mu_{eff} = \left[\frac{\Lambda^2 \cos(\mathbf{K}, \mathbf{J})}{\sqrt{K(K+1)}} + 2\sqrt{S(S+1)} \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) \right] \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}} \mu_B. \quad (3.15)$$

Aufgrund der $2S+1$ möglichen Ausrichtungen von \mathbf{S} relativ zu \mathbf{K} ergeben sich $2S+1$ mögliche Werte für $\cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})$. Es ergeben sich also $2S+1$ Gruppen von Zeeman-Komponenten, die jeweils in $2J+1$ Zeeman-Zustände aufspalten.

Da das 10V-Band von Schwefelkohlenstoff zu dem Singulett-Zustand $V^1B_2(^1\Delta_u)$ gehört, gilt für den Fall a) $\Sigma = 0$ und für den Fall b) $S = 0$, $\mathbf{J} = \mathbf{K}$, womit die Fälle a) und b) zusammenfallen. Aufgrund der hohen Niveaudichte in Schwefelkohlenstoff beeinflussen sich die Zustände gegenseitig durch Kopplungen untereinander^[24,39]. Dies beeinflusst die Eigenschaften der Zustände stark und z.B. die Wechselwirkung mit einem Magnetfeld gehorcht zumeist nicht den oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten. Daher wird die Energieverschiebung der Zustände phänomenologisch mit der Gleichung

$$\Delta E = Mg\mu_B|\mathbf{B}| \quad (3.16)$$

beschrieben, wobei g der experimentell zu bestimmende Landé-Faktor ist.

Die Emission- und Absorption von Licht durch ein Atom oder Molekül in einem Magnetfeld ist richtungs- und polarisationsabhängig^[66,70–72]. In Richtung des Magnetfeldes sind (in Emission) nur Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$ mit rechts- bzw. linkszirkularer Polarisation zu sehen. Bei Absorption dreht sich der Drehsinn der Polarisation um. Senkrecht zum Magnetfeld ist das emittierte bzw. absorbierte Licht linear polarisiert. Für $\Delta M = 0$ -Übergänge parallel zum Magnetfeld, für $\Delta M = \pm 1$ -Übergänge senkrecht zu diesem. Dies ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Die Kenntnis hierüber ist für die Anregung kohärenter Superpositionen wichtig. Als Beispiel soll angenommen werden, dass das Licht senkrecht zum Magnetfeld eingestrahlt wird. Ist es parallel zum Magnetfeld polarisiert, werden nur $\Delta M = 0$ -Übergänge angeregt, im Fluoreszenzlicht sind keine Quantenbeats zu sehen. Ist das Licht senkrecht zum Magnetfeld polarisiert, so werden Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$ angeregt und Zustände, die sich um $\Delta M = 2$ unterscheiden werden kohärent angeregt. Ist das Licht 45° polarisiert werden $\Delta M = 0, \pm 1$ Übergänge angeregt und somit sowohl $\Delta M = 1$, als auch $\Delta M = 2$ Kohärenzen erzeugt.

3.3 Stark-Quantenbeats

Äquivalent zu Zeeman-Quantenbeats spricht man von Stark-Quantenbeats, wenn die kohärent angeregten Niveaus durch den Stark-Effekt aufgespalten werden. Die folgende Darstellung orientiert sich an den Ref. 70 und 71. Beim Stark-Effekt wechselwirkt das elektrische Dipolmoment eines Atoms oder Moleküls mit einem externen elektrischen Feld. Hierbei kann es sich sowohl um ein permanentes als auch um ein durch das elektrische Feld induziertes elektrisches Dipolmoment handeln. Im allgemeinen Fall geht man von der Vektorsumme

$$\mu^{el} = \mu_0^{el} - \alpha \mathbf{E} \quad (3.17)$$

aus dem permanenten und dem induzierten elektrischen Dipolmoment aus. Die Energie eines elektrischen Dipols im elektrischen Feld ist

$$E = -\mu^{el} \mathbf{E}. \quad (3.18)$$

In einem Molekül mit axialer Symmetrie muss das elektrische Dipolmoment parallel zur Symmetrieachse ausgerichtet sein. Rotiert dieses Molekül, mitteln sich alle Anteile senkrecht zur Molekülachse zeitlich zu Null, so dass nur der Anteil

$$\langle \mu_J^{el} \rangle = |\mu^{el}| \cos(\mathbf{J}, \mathbf{z}) = \frac{\mu^{el} K}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (3.19)$$

erhalten bleibt. In einem externen elektrischen Feld präzediert nun die Rotationsachse um die Richtung des elektrischen Felds, wodurch sich das effektive elektrische Dipolmoment zu

$$\mu_{eff}^{el} = \langle \mu_J^{el} \rangle \cos(\mathbf{J}, \mathbf{E}) = \frac{KM\mu^{el}}{J(J+1)} \quad (3.20)$$

ergibt. Nach Gl. 3.18 ergibt sich die Stark-Verschiebung eines Niveaus damit zu

$$\Delta E = -\frac{KME_{el}\mu^{el}}{J(J+1)}. \quad (3.21)$$

Durch den linearen Stark-Effekt wird die $2J+1$ -fache Entartung der Niveaus aufgehoben und diese werden (energetisch) äquidistant aufgespalten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass Niveaus mit $K = 0$ keinen linearen Stark-Effekt zeigen, was z.B. bei linearen Molekülen in einem $^1\Sigma$ -Zustand der Fall ist, da dort die Rotationsachse senkrecht auf der Symmetrieachse des Moleküls steht.

Für Moleküle in einem Zustand mit $K = 0$ tritt dennoch ein quadratischer Stark-Effekt auf. Da die Energie eines elektrischen Dipols von seiner Ausrichtung im elektrischen Feld abhängt (siehe Gl. 3.18), rotiert das Molekül nicht mehr gleichmäßig, sondern verbringt eine längere Zeit in dem Bereich, wo Dipolmoment und elektrisches Feld in die gleiche Richtung zeigen, die Energie also geringer und die Rotation somit verlangsamt ist. Durch quantenmechanische Rechnung (siehe Ref. 73) lässt sich zeigen, dass die hierdurch hervorgerufene Energieverschiebung

$$\Delta E = \frac{\mu_{el}^2 E_{el}^2}{2hcB_v} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad (3.22)$$

beträgt. Sie ist sowohl vom elektrischen Dipolmoment als auch von der elektrischen Feldstärke und von der Quantenzahl M quadratisch abhängig. Daher spaltet ein Niveau nur noch in $J+1$ Zustände auf und Niveaus mit $\pm M$ bleiben entartet. Ebenso wie beim Zeeman-Effekt (siehe Abb. 3.5) ist die Emission und Absorption von Licht beim Stark-Effekt sowohl richtungs- als auch polarisationsabhängig. Senkrecht zum elektrischen Feld ist das Licht linear polarisiert, für Übergänge mit $\Delta M = 0$ parallel zum Feld und für Übergänge mit $\Delta M = \pm 1$ senkrecht zu diesem. In Feldrichtung ist das Licht unpolarisiert^[74,75] und es sind wie beim Zeeman-Effekt nur die Komponenten mit $\Delta M = \pm 1$ sichtbar.

3.4 Quantenbeats in der Literatur

Auch wenn in den bisherigen Ausführungen immer von einer Anregung durch einen Laser ausgegangen wurde, konnten Quantenbeats schon vor dem Aufkommen der abstimmbaren Kurzpulslaser nachgewiesen werden. Durch die Verwendung von mit Blendenverschlüssen gepulsten Spektrallampen gelang es Dodd et al. Quantenbeats in Quecksilberdampf^[76] und Cadmium^[77] nachzuweisen. Weitere erfolgreiche Methoden waren die Anregung mit einem gepulsten Elektronenstrahl^[78] sowie die Anregung von Wasserstoff- und Heliumionen beim Durchqueren eines dünnen Kohlenstofffilms^[79]. Mit der Verfügbarkeit abstimmbarer, schmalbandiger Kurzpulslaser^[80,81] kam es zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Die folgenden sollen hier ohne eine Begründung der Auswahl kurz vorgestellt werden, wobei nur auf die Teile bzgl. Quantenbeats eingegangen wird.

W. Gornik et al. berichten 1972 über die Messung von Zeeman-Quantenbeats

nach Anregung der Interkombinationslinie ($6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_1$) von Ytterbium^[82]. S. Haroche et al. vermessen 1973 die Hyperfeinstrukturaufspaltung des $7^2P_{3/2}$ Zustands von Cesium^[83]. 1974 ist es Haroche et al. ebenfalls gelungen die Feinstrukturaufspaltungen und Zeeman-Quantenbeats in hoch angeregten Zuständen von Natrium mittels eines zweistufigen Anregungsprozesses zu vermessen^[84]. Q.H.F. Vrehen et al. berichten 1977 über die Beobachtung von Quantenbeats in der Superfluoreszenz von atomarem Cesium^[85]. Ebenfalls im Jahr 1977 wird von A. Hese et al. über die Messung von Stark-Quantenbeats in einem Barium Atomstrahl berichtet^[86]. H.Lundberg et al. gelingt 1978 der Nachweis von Zeeman-Quantenbeats unter Anregung der Ytterbium Interkombinationslinie unter Verwendung von Anregungspulsen die länger sind als die Beatperiode^[87], wenn auch mit geringer werdender Modulationstiefe. Des Weiteren stellen sie eine theoretische Beschreibung des Vorgangs vor. 1979 gelingt G. Leuchs et al. der Nachweis von Quantenbeats in einem zweistufigen Photoionisationsprozess^[88]. Natrium wird in einem zweistufigen Prozess ionisiert, wobei das erste angeregte Niveau durch eine Hyperfeinstruktur aufgespalten ist. Wird die Verzögerung zwischen den beiden Laserpulsen variiert, so ist eine Oszillation der Ionisationsrate und der Winkelverteilung der Ionen zu messen. 1980 berichten F.H.M. Faisal et al. über den Nachweis von Zeeman-Quantenbeats in hoch angeregten Singulett-Zuständen von Quecksilber nach Zweiphotonen Anregung^[89].

Die Messung von Quantenbeats an Molekülen stellt insbesondere bei drei- und mehratomigen Molekülen höhere experimentelle Anforderungen als die Messung an Atomen. Die Niveaudichte ist höher, so dass bei gleicher Linienbreite des Anregungslasers eine größere Anzahl von Niveaus angeregt wird, was eine Messung und Zuordnung einzelner Niveaus erschwert. Die Messung von Zeeman-Quantenbeats in molekularem Iod wurde von Wallenstein et al. im Jahr 1974 demonstriert^[90]. 1979 gelingt Lebow et al. die Messung von Landé-Faktoren in OH Radikalen, ebenfalls mittels Zeeman-Quantenbeats^[91]. In dem gleichen Jahr wird von J. Chaiken et al. die Messung von Quantenbeats im ersten angeregten Singulett-Zustand von Biacetyl publiziert^[92]. Kohärent angeregt werden hier die intrinsisch aufgespaltenen Zustände, was es ermöglicht, die Dichte der Triplett-Zustände abzuschätzen. P.J. Brucat et al. gelingt es 1982 Zeeman-Quantenbeats in einem einzelnen Feinstruktur Zustand in Stickstoffdioxid anzuregen^[93]. Über die Messung von Hyperfeinstruktur und Zeeman-Quantenbeats in Propynal gelingt es M. Dubs et al. 1985 Rückschlüsse auf die Matrixelemente der Singulett-Triplett Kopplung zu ziehen^[94]. Die Messung von Stark-Quantenbeats wird 1987 von P. Schmidt et al. genutzt, um das elektrische Dipolmoment und seine Ausrichtung im S_1 -Zustand von Propynal zu bestimmen^[95].

In Schwefelkohlenstoff wurden quantenbeatspektroskopische Experimente genutzt, um die komplizierte Energiestruktur zu entschlüsseln. Bereits frühe Experimente^[21,22,96] zeigten ein irreguläres Verhalten der Eigenschaften der angeregten

Zustände, was sich nur durch eine hohe Dichte an Hintergrundzuständen erklären ließ, die mit den beobachteten Zuständen koppeln. Weitere quantenbeatspektroskopische Experimente^[24,31,34] zur Messung von Landé-Faktoren und Hyperfeinstrukturaufspaltungen bei gleichzeitiger Messung der Lebensdauern und relativen Intensitäten der angeregten Niveaus, sowie weitere hochauflösende spektroskopische Messungen zu den Eigenschaften der angeregten Zustände unter verschiedenen Bedingungen^[33,35–39,97,98] konnten die komplizierte wechselseitige Kopplung der Zustände charakterisieren. Für Details sei auf die angegebenen Referenzen verwiesen.

Neben diesen Experimenten zur Bestimmung der energetischen Struktur von Schwefelkohlenstoff wurden auch Experimente zur Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Diese werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

3.5 Manipulation kohärenter Superpositionen

Die Quantenbeats auf einem Fluoreszenzsignal tragen sowohl Informationen über den Anteil der kohärenten Superpositionen, als auch über die relative Phase der kohärent angeregten Zustände. Der Anteil der kohärenten Superpositionen ist mit der Modulationstiefe der Quantenbeats verknüpft. Verändert sich diese, so ändert sich auch der Anteil der kohärenten Superpositionen. Die Modulationstiefe wird auch bei perfekter Anregung nicht gleich eins. Ihr Maximalwert hängt stark vom angeregten Übergang ab^[21,67]. Die relative Phase der angeregten Zustände ist direkt in der Phase der Quantenbeats abzulesen, was man durch Vergleichen von Gl. 3.3 und Gl. 3.5 sieht. Um die angeregten Superpositionen zu beeinflussen oder gezielt zu manipulieren bieten sich ein Vielzahl an Möglichkeiten an. Zu erwähnen sind hier beispielsweise die Verwendung zeitlich veränderlicher elektrischer oder magnetischer Felder und das Einstrahlen von rf-Feldern. Des Weiteren ist es möglich, während des Fluoreszenzzerfalls Stöße zuzulassen, wobei hier auch noch der Stoßpartner variiert werden kann.

Im Folgenden soll die Beschreibung auf zeitlich veränderliche elektrische und magnetische Felder beschränkt werden, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

3.5.1 Phasenpropagation bei zeitveränderlichen elektrischen und magnetischen Feldern

In der mathematischen Beschreibung der Quantenbeats in Kap. 3.1 wurde ein Zweiniveausystem betrachtet, bei dem die Energien der Niveaus konstant wa-

ren. Ist die Energie der Niveaus zeitlich veränderlich, so verändern sich nur die Phasenfaktoren:

$$\exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \rightarrow \exp\left(-\int \frac{iE(t)}{\hbar} dt\right). \quad (3.23)$$

Entsprechend der Phasenfaktoren ändert sich dann (natürlich) auch die Modulation auf dem Fluoreszenzsignal in Gl. 3.5 und man erhält in der vereinfachten Darstellung

$$I_{fl}(t) = \left(A + B \cos \left(\Phi_0 + \int_0^t \frac{\Delta E(\tau)}{\hbar} d\tau \right) \right) e^{-\gamma t}. \quad (3.24)$$

Die Quelle der zeitlich veränderlichen Energieverschiebung der Zustände ist hierbei nicht entscheidend, solange nicht weitere Eigenschaften der Niveaus verändert oder Übergänge in andere Zustände induziert werden. Eine detaillierte Beschreibung für den Fall zeitveränderlicher Magnetfelder wird in den Ref. 17 und 19 gegeben. Sie lässt sich ohne größere Änderungen auch auf zeitveränderliche elektrische Felder übertragen.

3.5.2 Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff

Die Gruppe von Prof. J.R. Huber aus Zürich hat in den 90er Jahren mehrere Experimente zur Manipulation der angeregten Kohärenzen durchgeführt. Hierbei wurden zeitlich veränderliche Magnetfelder^[17–19] sowie rf-Felder eingesetzt^[23,26]. In all diesen Experimenten wurde Quantenbeatspektroskopie zur Detektion der kohärenten Superpositionen verwendet. Der Schwefelkohlenstoff befand sich in einem Überschallmolekülstrahl in einer Mischung mit Argon oder Neon, wobei der Anteil von Schwefelkohlenstoff im Bereich weniger Prozent lag. Die Ergebnisse dieser Experimente sollen hier kurz vorgestellt werden.

In Ref. 17 werden Experimente beschrieben, bei denen das Magnetfeld einmal verändert wird. Angeregt werden Niveaus im 17U- und 6V-Band von Schwefelkohlenstoff. Dabei wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt:

1. Die Anregung erfolgt bei ausgeschaltetem Magnetfeld, das nach einer gewissen Verzögerungszeit eingeschaltet wird. Mit dem Einschalten des Magnetfeldes werden die Niveaus aufgespalten und ein Quantenbeatsignal wird sichtbar.
2. Das Magnetfeld ist bei der Anregung eingeschaltet und wird nach einer variablen Zeitspanne ausgeschaltet. Hierbei wird die Phasenbeziehung zum Zeitpunkt des Ausschaltens eingefroren.

3. Es wird ein Wechsel der Quantisierungsachse vorgenommen, indem ein schwaches, konstantes Magnetfeld in einer Achse angelegt wird, dem nach einer Verzögerungszeit ein starkes Magnetfeld in einer anderen Achse überlagert wird. Durch den Wechsel der Quantisierungsachse muss der aktuelle Zustand auf das neue Basissystem projiziert werden. Die Unterzustände bleiben hierbei kohärent angeregt und die Phasenevolution wird nach dem Einschalten des Magnetfeldes (mit geänderter Frequenz) von der neuen Ausgangslage aus fortgesetzt. Durch die Änderung der Magnetfeldrichtung wird auch die Emissionscharakteristik der Moleküle verändert (vgl. Abb. 3.5), was das gemessene Signal weiter modifiziert.

Die Ergebnisse der Messungen konnten durch numerische Simulation reproduziert werden. Bei keinem der Experimente wurde eine Änderung der Modulationstiefe durch die Wechselwirkung mit dem veränderlichen Magnetfeld beobachtet. Zumindest bei einer Schaltzeit im Bereich einer Mikrosekunde scheint die Wechselwirkung adiabatisch zu sein.

In Ref. 18 werden Verbesserungen im Vergleich zur vorherigen Arbeit vorgestellt. Es ist nun möglich, das Magnetfeld mehrfach ein- und wieder auszuschalten. Variiert wurden Zeitpunkt und Länge der Magnetfeldpulse, des Weiteren wurde tw. ein statisches Magnetfeld überlagert. Auch hierbei wurde keine Beeinträchtigung der kohärenten Superpositionen beobachtet, unabhängig davon, bei welcher Relativphase das Magnetfeld aus- bzw. eingeschaltet wurde.

Bei diesen beiden Experimenten^[17,18] wurde eine Diskrepanz zwischen der Zeitevolution der Quantenbeats und dem, mit einer kleinen Spule gemessenen, Magnetfeld bemerkt^[20]. Es sieht so aus, als würde das Quantenbeatsignal erst verzögert auf das Magnetfeld reagieren. Die Ursache für diese Abweichung konnte nicht bestimmt werden.

In Ref. 19 wird ein Experiment bzgl. eines Spin-Flips in $^{13}\text{CS}_2$ durch Umkehr eines magnetischen Feldes beschrieben. Durch die Umkehr des magnetischen Feldes wird die energetische Anordnung der aufgespaltenen Hyperfeinstruktur umgekehrt, was sich im Quantenbeatsignal durch eine Veränderung der Beatfrequenzen zeigt. Es wird kein Transfer der Besetzung zwischen den einzelnen Hyperfeinstrukturzuständen beobachtet. Im Experiment zeigt sich bei der Feldumkehr eine kleine Reduktion der Modulationstiefe, welche mit Dephasing durch Inhomogenitäten während der Magnetfeldumkehr erklärt wird.

In Ref. 23 werden Experimente vorgestellt, bei denen parallel zur Detektion von Zeeman-Quantenbeats ein rf-Magnetfeld eingestrahlt wird, das Übergänge zwischen den aufgespaltenen Unterzuständen induziert. Die Parameter lassen sich z.B. so wählen, dass zu Beginn kein Quantenbeat Signal zu erkennen ist (z.B. Anregung von $\Delta M = 0$ -Übergängen). Durch Einstrahlen des rf-Feldes kann nun die Besetzung der Zustände so verändert werden, dass kohärente Superpositionen

entstehen, die sich in einem Quantenbeatsignal manifestieren. Wird das Feld weiter eingestrahlt, so verschwinden die Quantenbeats wieder. Die Ergebnisse konnten in numerischen Simulationen reproduzieren werden.

In Ref. 26 wird die Kopplung des rf-Feldes mit den magnetischen Unterzuständen weiter untersucht und das System als *dressed-state* beschrieben. Durch Kontrolle von Phase, Amplitude und Verstimmung des rf-Signals lassen sich kohärente Superpositionen präparieren und detektieren.



4 Das Ti:Saphir Lasersystem

Als Lichtquelle für die Quantenbeatspektroskopie muss das Lasersystem mehrere Kriterien erfüllen. Offensichtlich muss es die Wellenlänge des zu spektroskopierenden Übergangs bereitstellen und die Linienbreite muss mindestens so groß wie der spektrale Abstand der anzuregenden Niveaus sein. Die Pulslänge muss relativ zur Lebensdauer des angeregten Zustands klein sein, da der Fluoreszenzzerfall des Übergangs sonst nur schwer zu beobachten ist. Sie darf aber auch nicht zu klein sein, da der Laser sonst zu breitbandig wird^[99,100] und zu viele Übergänge angeregt werden. Des Weiteren muss die Pulslänge natürlich auch kurz gegenüber den angeregten Beatfrequenzen sein, um eine hohe Modulationstiefe erreichen zu können^[87]. Für Übergänge mit Lebensdauern im Bereich von einigen μs und Energiedifferenzen der anzuregenden Niveaus von bis zu einigen MHz, wie sie bei Schwefelkohlenstoff in einzelnen durch (schwache) elektrische bzw. magnetische Felder aufgespaltene rovibronischen Niveaus vorkommen, sind demnach Pulslängen im Bereich um 10 ns und fourier-transform-limitierte Pulse sinnvoll.

Für die geplanten Experimente im 10V-Band von Schwefelkohlenstoff wird eine Wellenlänge von 323,6 nm benötigt^[21,39]. Da es kein Lasermedium gibt, das direkt bei dieser Wellenlänge emittiert, muss diese durch nichtlineare Frequenzkonversion^[101] erzeugt werden. Möglich wäre hier z.B. die Frequenzverdopplung von 647 nm, die Frequenzverdreifachung von 971 nm oder die Summenfrequenz zweier Laser. 647 nm lassen sich z.B. in einem Farbstofflaser mit dem Farbstoff Rhodamine 101^[102] erzeugen, 971 nm können ebenfalls mit einem Farbstofflaser^[103] oder alternativ auch durch Ti:Saphir Laser^[104] erreicht werden. Um mit einer Summenfrequenzprozess auf 323,6 nm zu kommen, müssen zwei geeignete Laser verwendet werden. Geeignet wäre eine Kombination aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG, mit dem sowohl ein zweiter Laser gepumpt, als auch die Summenfrequenz mit diesem zweiten Laser erzeugt wird. Hier lassen sich wieder Farbstofflaser^[105] und Ti:Saphir Laser^[104] als Beispiele anführen.

Pulslängen in diesem Bereich lassen sich mit verschiedenen Standardtechniken erreichen. Zu nennen sind die aktive Güteschaltung (*q-switching*)^[99], *gain switching*^[106] und *cavity dumping*^[107]. Bei der aktiven Güteschaltung wird die Güte eines Resonators z.B. durch einen resonatorinternen Polarisator reduziert. In diesem Zustand wird Energie im Lasermedium deponiert, während der Laserbetrieb durch die geringe Güte des Resonators unterdrückt wird. Sobald die maximale Besetzungsinversion erreicht ist, wird die Güte des Resonators erhöht und es bildet sich ein Laserpuls aus. In obigem Beispiel kann hierfür eine Pockelszelle verwen-

det werden, die die Polarisierung des Lasers an die Transmissionrichtung des Polarisators anpasst. Beim *cavity dumping* wird der umgekehrte Weg gewählt. Man verwendet einen Resonator mit hoher Güte und ohne einen Auskoppelweg. Wenn sich der Laserpuls aufgebaut hat, wird ein Auskoppelweg geschaffen und ein Laserpuls wird aus dem Resonator ausgekoppelt. Dies kann auch wieder durch eine Kombination aus einem Polarisator (Strahlteilerwürfel) und einer Pockelszelle geschehen. Die Pulslänge ist in diesem Fall im Wesentlichen durch die Umlaufzeit im Resonator gegeben, sofern der Schaltvorgang im Verhältnis zur Umlaufzeit kurz ist. Beim *gain switching* wird die Besetzungsinversion im Lasermedium schnell erhöht. Im Resonator fängt ein Laserprozess an, der die Besetzungsinversion abbaut und einen Laserpuls bildet. *Gain switching* lässt sich z.B. dadurch realisieren, dass man einen Laserkristall mit einem gepulsten Laser pumpt.

Als letzte der oben angesprochenen Anforderungen bleibt die Schmalbandigkeit des Lasers. Um einen ns-Pulslaser zumindest in die Nähe des Fourier-Limits^[100] zu bringen, wird in der Regel *injection seeding*^[108–110] verwendet. Hierbei wird ein schmalbandiger Laser verwendet, um die gewünschte Mode im Resonator des Pulslasers zu besetzen, bevor sich in diesem der Laserpuls ausbildet. Durch diesen Vorsprung vor den anderen longitudinalen Moden kann diese quasi die gesamte Energie des Laserpulses auf sich vereinen. Für ein effektives *injection seeding* ist es notwendig, den Resonator des Lasers auf die Wellenlänge des Seedlasers zu stabilisieren. Hierfür gibt es verschiedene Techniken, wie z.B. die Minimierung der *Buildupzeit*^[111], *ramp-and-fire*^[112], das Verfahren von Pound, Drever und Hall^[113] oder die Polarisationspektroskopie von Hänsch und Couillaud^[114]. Bei der Minimierung der *Buildupzeit* wird ausgenutzt, dass sich diese bei der Vorbesetzung der Lasermode reduziert. Variiert man nun die Länge des Resonators, so entspricht das Minimum der *Buildupzeit* der idealen Anpassung des Resonators an die Seedwellenlänge. Obwohl dieses Verfahren in der Praxis gut funktioniert hat es zwei Nachteile: Verlängert sich die *Buildupzeit* liefert dies keine Information darüber, in welche Richtung die Länge des Resonators korrigiert werden muss, so dass eine zielgerichtete Korrektur unmöglich ist. Hierdurch ergibt sich auch der zweite Nachteil. Um eine Dejustage der Resonatorlänge zu erkennen, muss zuerst mindestens ein Laserpuls außerhalb der Resonanz mit dem Seedlaser erzeugt werden. Ein Verfahren, welches dieses Problem umgeht ist *ramp-and-fire*^[112]. Bei diesem Verfahren wird für jeden Laserpuls die Resonanz des Resonators neu gesucht, in dem die optische Weglänge des Resonators auf einer Mikrosekunden Zeitskala durchgefahren wird. Genau in dem Moment, in dem die Resonanz detektiert wird, wird der Laserpuls ausgelöst, z.B. durch das Schalten einer Pockelszelle. Dieses Verfahren funktioniert sehr zuverlässig, setzt aber voraus, dass es eine Möglichkeit gibt den Laserpuls aktiv und mit geringer Verzögerung auszulösen. Die beiden letzten erwähnten Verfahren ermöglichen eine kontinuierliche Stabilisierung des Resonators. Beim Verfahren nach Pound, Drever und Hall werden dem Seedlaser

zwei symmetrische Seitenbänder aufmoduliert. Dies kann z.B. durch einen elektrooptischen Modulator geschehen^[113] oder, falls es sich bei dem *Seedlaser* um eine Laserdiode handelt, durch eine geeignete Modulation des Diodenstroms^[115]. Betrachtet man nun die Überlagerung des am Einkoppelspiegel reflektierten Lichts mit dem aus dem Resonator wieder ausgekoppelten Licht, so lässt sich aus der Intensität dieser Überlagerung ein Fehlersignal erzeugen, das eine gezielte Korrektur der Resonatorlänge durch einen PID-Regler ermöglicht. Die Polarisationspektroskopie nach Hänsch und Couillaud setzt voraus, dass im zu stabilisierenden Resonator nur eine Polarisation umlaufen kann. Ist die Polarisation des eingestrahnten Lichts zwar linear, aber gegenüber dieser Vorzugspolarisation verdreht, ergeben sich mehrere mögliche Fälle, wenn man wiederum die Überlagerung des am Einkoppelspiegel reflektierten Lichts mit dem durch diesen wieder ausgekoppelten betrachtet. Ist der Resonator für das eingestrahlte Licht resonant, so gibt es keine Phasenverschiebung und die Überlagerung ist wiederum linear polarisiert. Ansonsten gibt es in der Überlagerung eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Polarisationskomponenten, d.h. das Licht ist elliptisch polarisiert. Der Drehsinn ergibt sich aus der Richtung der Phasenverschiebung und lässt sich unter Zuhilfenahme einer $\lambda/4$ -Platte und eines polarisierenden Strahlteilerwürfels analysieren. Der Vorteil gegenüber dem Verfahren nach Pound, Drever und Hall ist, dass auf das Aufmodulieren der Seitenbänder verzichtet werden kann, ein Nachteil ist der vergleichsweise kleinere Empfangsbereich um die Resonanz, der sich beim Pound-Drever-Hall Verfahren durch den spektralen Abstand der Seitenbanden einstellen lässt, während er sich bei der Polarisationspektroskopie aus der Finesse des Resonators ergibt. Aufgrund der relativ niedrigen Finesse der Resonatoren von PulsLasern ist dieser Nachteil für das hier vorgestellte Lasersystem vernachlässigbar. Es wurde entschieden, als Lasermedium einen Ti:Saphir Kristall zu verwenden. Als inerter Kristall ist er im Gegensatz zu den in Farbstofflasern verwendeten Farbstoffen und Lösungsmitteln gesundheitlich unbedenklich^[116]. Er zeichnet sich durch eine hohe Verstärkung der Laserstrahlung und einen weiten Abstimmbereich aus^[104,117]. Gepumpt wird der Laser durch einen frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser mit Pulslängen im Bereich von 10 ns. Diese kurzen Pumppulse ermöglichen es, den Ti:Saphir Laser durch *gain switching* zu pulsen. Um einen Betrieb im Bereich des Fourier-Limits zu erreichen, wird auf *injection seeding* mit einem gitterstabilisierten Diodenlaser im Ricci-Hänsch Design^[118] zurückgegriffen. Um eine dauerhafte Stabilisierung des Resonators auf den *Seedlaser* zu gewährleisten, ohne weitere aktive Elemente zu verwenden, wird die Polarisationspektroskopie nach T.W. Hänsch und B. Couillaud^[114] verwendet. Die Zielwellenlänge von 323,6 nm lässt sich auf zwei Arten erreichen. Zum einen durch die Summenfrequenz zwischen dem bei 828 nm betriebenen Ti:Saphir Laser und der zweiten Harmonischen des Nd:YAG Pumplasers, zum Anderen durch die Dritte Harmonische des bei 971 nm betriebenen Ti:Saphir Lasers. Beide Varianten wur-

den realisiert.

In Abb. 4.1 ist der Aufbau des Ti:Saphir Lasersystems^[119] dargestellt. Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten vorgestellt und das System charakterisiert werden. Das Kapitel beginnt mit der Vorstellung von *Seed*- und *Pumplaser*. Hiernach wird das Ti:Saphir Lasersystem beschrieben und anschließend eine Charakterisierung bei 828 nm und 971 nm präsentiert. An die Beschreibung der zur Erhöhung der spektralen Abdeckung genutzten nichtlinearen Frequenzkonversionsprozesse schließt sich eine Darstellung der im weiteren Verlauf verwendeten Laserkonfiguration an.

4.1 Der Seedlaser

Als *Seedlaser* wird ein kommerzieller gitterstabilisierter Diodenlaser¹ im Ricci-Hänsch Design^[118] verwendet. Der Laser wird in eine *singlemode* Faser gekoppelt und passiert vor dem Faserkoppler² noch einen Faraday Isolator³. Sowohl der Faraday Isolator, als auch der Faserkoppler sind für einen Betrieb bei 810 nm ausgelegt. Es wurde aber nicht nur eine 828 nm Laserdiode⁴ verwendet, sondern auch eine 971 nm Diode⁵. Dadurch ergibt sich für den Betrieb mit der 971 nm Diode nicht nur ein deutlich flacherer Ablenkwinkel am Gitter, sondern auch eine reduzierte Transmission durch den auf maximale Dämpfung justierten Faraday Isolator und eine etwas geringere Einkoppeleffizienz in die Faser.

Hinter der Faser stehen bei der 828 nm Diode bis zu 20 mW und bei der 971 nm Diode bis zu 1,7 mW *Seedleistung* zur Verfügung. Die Linienbreite des Diodenlasers wurde mit einem *scanning* Fabry-Perot Interferometer⁶ vermessen. Die aus einem Fit an die Messdaten ermittelte Linienbreite beträgt für beide Laserdioden 2,5 MHz und stimmt mit dem Auflösungslimit des verwendeten Interferometers überein. Daher ist sie nur als obere Grenze der Linienbreite zu sehen.

Die Frequenzschwankungen sind relativ zur Linienbreite der anzuregenden Spektrallinien (siehe Kap. 5.3) vernachlässigbar klein.

4.2 Der Pumplaser

Als *Pumplaser* wird ein blitzlampengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser⁷ verwendet. Der Laserresonator ist instabil mit supergaußschen Spiegeln^[120]

¹ Toptica Photonics AG, DL100

² Toptica Photonics AG, Fiberdock 1V0

³ Linos Photonics GmbH & Co.KG, FI-810-5 SV

⁴ Toptica Photonics AG, LD-0830-150-2

⁵ Thorlabs GmbH, L980P010

⁶ Toptica Photonics AG, FPI 100

⁷ Innolas Laser GmbH, Spitlight 600

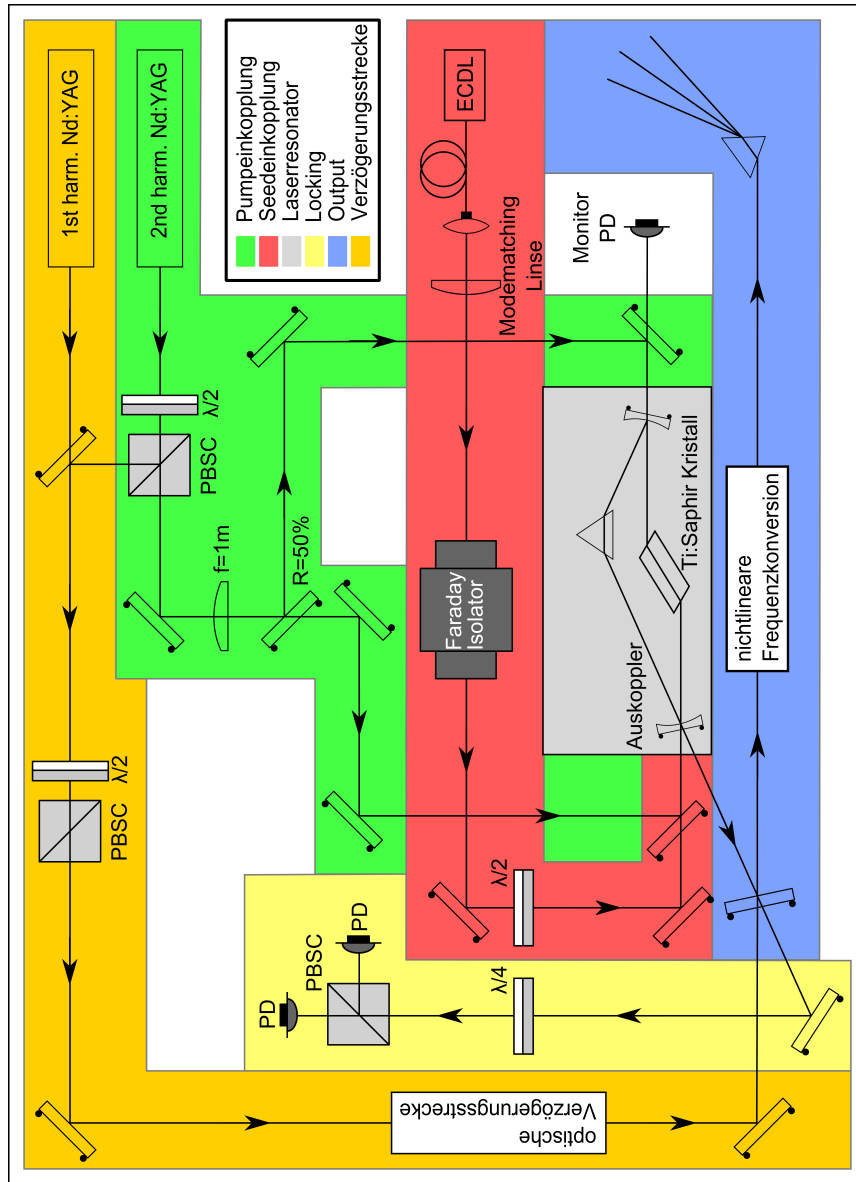


Abb. 4.1.: Das Diagramm stellt den Aufbau des Ti:Saphir Lasers dar. Spiegel sind, sofern nicht anders gekennzeichnet, für reflektierte Wellenlängen hoch reflektierend und für transmittierte Wellenlängen hochtransmittierend. Alle Elemente sind mit Antireflexbeschichtungen versehen. Die Optiken in der optischen Verzögerungsstrecke werden je nach verwendeter Wellenlänge gewechselt. PD steht für Photodiode, PBS für polarisierenden Strahlteilerwürfel, $\lambda/2$ für Halbwellenplatte, $\lambda/4$ für Viertelwellenplatte und ECDL für gitterstabilisierter Diodenlaser.

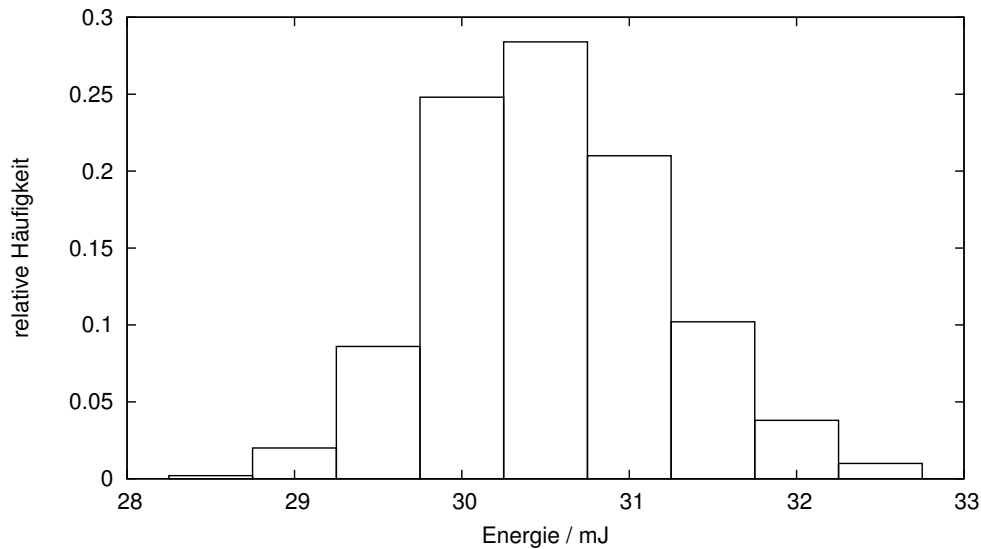


Abb. 4.2.: Das Diagramm zeigt die Energieverteilung des Pumplasers im *ungeseedeten* Betrieb bei einer typischen Arbeitseinstellung. Über eine geeignete Einstellung der $\lambda/2$ -Platte wurde die Energie auf ca. 30 mJ begrenzt.

und wird durch eine Pockelszelle gütegeschaltet. Der Laserpuls durchläuft im Anschluss einen zweiten Nd:YAG Stab, der als Verstärker eingesetzt wird. Der verstärkte Puls wird mit einem $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert und in einem Typ II Prozess mit einem KTP-Kristall frequenzverdoppelt. Die Fundamentale und die zweite Harmonische werden durch einen dichroitischen Spiegel getrennt und sind beide für Experimente zugänglich. Optional kann der Laser *geseedet* werden. Als *Seedlaser* wird ein schmalbandiger Faserlaser verwendet. Der Resonator wird auf die *Seedwellenlänge* stabilisiert, indem eine Elektronik versucht, die *Build-upzeit* zu minimieren^[111].

Der *ungeseedete* Pumplaser stellt in der Fundamentalen Pulsenergien von bis zu 800 mJ zur Verfügung. Etwa 50 % dieser Energie werden in die zweite Harmonische konvertiert. Hierbei beträgt die Pulslänge in der Fundamentalen etwa 7 ns. Für den Betrieb im Experiment hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Pumppulse von 10 ns bis 12 ns zu verwenden. Die Betriebsparameter (an die Blitzlampe angelegte Spannung und Pumpdauer) des Pumplasers wurden also dahingehend angepasst, wodurch sich die Pulsenergie in der zweiten Harmonischen auf 50 mJ bis 120 mJ reduziert. Der genaue Wert ist vom Alter der verwendeten Blitzlampe abhängig. Um die Pumpenergie im Experiment zu variieren, wird eine Kombination aus $\lambda/2$ -Platte und polarisierendem Strahlteilerwürfel verwendet, die es ermöglicht, die Energie stufenlos und ohne Variation anderer Parameter einzustellen.

In Abb. 4.2 ist die Energieverteilung der Pumppulse für eine übliche Einstellung der Parameter dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Pulsenergien zu großen

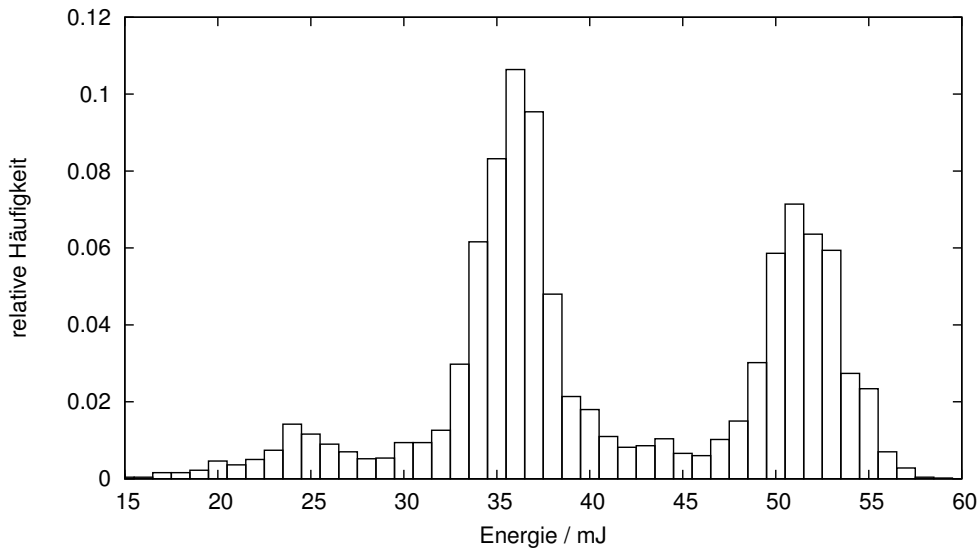


Abb. 4.3.: Das Diagramm zeigt die Energieverteilung des Pumplasers im *geseedeten* Betrieb, kurz nach der Inbetriebnahme des Lasers, d.h. relativ instabiler Stabilisierung des Laserresonators auf die *Seedwellenlänge*. Man erkennt drei breite Peaks. Der Peak bei der höchsten Energie entspricht dem *ungeseedeten* Betrieb, also Pulsen, bei denen der Laserresonator nicht auf die *Seedwellenlänge* abgestimmt war. Der mittlere Peak entspricht dem *geseedeten* Betrieb. Der Peak bei der kleinsten Energie entspricht einem schlecht *geseedeten* Betrieb. Pulse mit diesen Energien treten immer beim Übergang zwischen *geseedetem* und *ungeseedetem* Betrieb auf.

Teilen um den Mittelwert 30,27 mJ gruppieren. Die Standardabweichung beträgt nur 0,68 mJ bzw. 2,2 %. Allerdings gibt es einzelne Pulse, die fast 7 % mehr Energie aufweisen. Für einen sicheren Betrieb des Ti:Saphir Lasers in Bezug auf die Zerstörschwelle des Ti:Saphir Kristalls müssen diese Pulse berücksichtigt werden. Wird der Nd:YAG Laser *geseedet*, ändert sich die Energieverteilung. Diese ist in Abb. 4.3 dargestellt, wobei hier wieder eine für die Experimente typische Einstellung verwendet wurde. Man erkennt drei Peaks im Spektrum der Energieverteilung. Der hohe Peak in der Mitte entspricht dem *geseedeten* und der rechte Peak dem *ungeseedeten* Betrieb. Der linke Peak entspricht Pulsen, die beim Übergang zwischen *geseedetem* und *ungeseedetem* Betrieb entstehen, d.h. der Laserresonator ist noch nicht oder gerade nicht mehr gut auf die *Seedwellenlänge* stabilisiert. Identifiziert wurden diese Bereiche durch eine gleichzeitige Messung der zeitlichen Pulsform mit einem schnellen Photomultiplier⁸, wobei bei *geseedeten* Pulsen ein glatte Pulsform und bei *ungeseedeten* Pulsen *Modebeating* zu erkennen ist. Als

⁸ Instrument Technology Limited, TF1850M20F178

Tab. 4.1.: In der Tabelle sind die für den Ti:Saphir Laser verfügbaren Spiegel aufgeführt. Die Beschichtungen sind für einen Einfallswinkel von 12° ausgelegt, zusätzlich für 532 nm transmittierend und auf der Rückseite mit einem AR-Coating für 532 nm sowie die Laserwellenlänge versehen.

	Wellenlängenbereich	Reflektivität	Zerstörschwelle
1	745 nm - 845 nm	HR	$> 10 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
2	745 nm - 845 nm	$R \simeq 80 \%$	$> 10 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
3	745 nm - 845 nm	$R \simeq 70 \%$	$> 10 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
4	745 nm - 845 nm	$R \simeq 60 \%$	$> 10 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
5	730 nm - 830 nm	HR	$> 20 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
6	730 nm - 830 nm	$R \simeq 75 \%$	$> 20 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
7	940 nm - 1030 nm	HR	$> 20 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
8	940 nm - 1030 nm	$R \simeq 90 \%$	$> 20 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen
9	940 nm - 1030 nm	$R \simeq 80 \%$	$> 20 \text{ J/cm}^2$ bei 10 ns Pulsen

weiteres Unterscheidungsmerkmal gibt die Stabilisierungselektronik ein Kontrollsignal aus, anhand dessen sich *geseedeter* und *ungeseedeter* Betrieb ebenfalls unterscheiden lassen. Die mittlere Energie der *geseedeten* Pulse beträgt etwa 36 mJ, was beinahe 40 % unter der maximalen Energie der *ungeseedeten* Pulse von 59 mJ liegt. Dies erschwert den Betrieb des Ti:Saphir Lasers, wenn der Nd:YAG Laser *geseedet* wird, da in Bezug auf die Zerstörschwelle des Ti:Saphir Kristalls die höchste vorkommende Energie berücksichtigt werden muss.

4.3 Der Ti:Saphir Laser

Der Aufbau des Ti:Saphir Lasersystems ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die einzelnen Baugruppen des Systems sind farblich markiert. Dies sind der Laserresonator, die Pumpeinkopplung, die *Seedeinkopplung*, die Stabilisierungsoptik, der Output mit Frequenzkonversionseinheit und die optionale Verzögerungsstrecke.

Der Laserresonator ist in Form eines Dreiecks aufgebaut, dessen Eckpunkte von zwei Spiegeln und einem Umlenkprisma⁹ gebildet werden. Auf der langen Seite des Dreiecks ist noch der im Brewsterwinkel geschliffene Ti:Saphir Kristall (Durchmesser 5 mm, Länge 20 mm, FOM > 200 , $\alpha_{532} \simeq 3,2 \text{ cm}^{-1}$) eingebaut. Einer der beiden Spiegel ist hochreflektierend für die Laserwellenlänge, der andere wird als Auskoppelspiegel verwendet. Beide Spiegel sind hochtransmittierend für 532 nm und für einen Einfallswinkel von 12° optimiert. Tab.4.1 fasst die für den

⁹ Laser Components GmbH, IB-10.5-68.7-S1

Laserresonator zur Verfügung stehenden Spiegel zusammen. Die angegebene Zerstörschwelle ist die vom Hersteller¹⁰ angegebene untere Grenze. Im Experiment zeigten die Auskoppler Nr. 2 und Nr. 8 die besten Ergebnisse für den jeweiligen Wellenlängenbereich. Bei den beiden hochreflektierenden Spiegeln im Bereich um 800 nm konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Das Prisma ist auf einem Piezoaktor aufgeklebt, um die optische Umlauflänge des Resonators variieren zu können. Das Prisma wird dabei parallel zu seiner Symmetrieachse verschoben, so dass es beim Verschieben nicht zu einer Änderung des Strahlverlaufs kommt^[121]. Die Umlauflänge im Resonator beträgt etwa 30 cm, so dass sich ein freier Spektralbereich von ungefähr 1 GHz ergibt. Die Finesse ist abhängig vom verwendeten Auskoppelspiegel und liegt bei den verwendeten Spiegeln Nr. 2 bzw. Nr. 8 bei ca. 20 bzw. 30. Je nach verwendeter Wellenlänge werden geeignete optische Komponenten verwendet.

Der Laserkristall wird von zwei Seiten gepumpt, um die Belastung pro Oberfläche zu minimieren. Hierzu wird der Pumplaser durch einen Strahlteiler¹¹ in zwei Strahlen gleicher Energie aufgeteilt. Vor diesem Strahlteiler befindet sich noch eine Linse ($f=1\text{m}$), die den Pumplaser so hinter den Ti:Saphir Kristall fokussiert, dass der Strahldurchmesser im Laserkristall dem Durchmesser der Resonatormode entspricht.

Der Seedlaser wird beim Verlassen der Faser kollimiert¹² und durch einen Faraday Isolator¹³ vor Rückreflexen geschützt. Eine $\lambda/2$ -Platte ermöglicht, es die Polarisierung anzupassen. Anschließend wird der Seedlaser über den Auskoppelspiegel in den Resonator eingekoppelt. Der Laserresonator wird durch Polarisationspektroskopie^[114] auf die Wellenlänge des Seedlasers stabilisiert. Hierzu wird das am Auskoppelspiegel reflektierte Licht des Seedlasers mit dem aus dem Resonator ausgekoppelten Licht überlagert. Es passiert ein $\lambda/4$ -Plättchen, dessen optische Achse mit der Polarisationsrichtung des Seedlasers einen Winkel von 45° einschließt. An einem polarisierenden Strahlteilerwürfel wird der Strahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten, deren Intensität mit Photodioden gemessen wird. Ein PID-Regler stabilisiert nun die Lasercavity mit dem Differenzsignal der beiden Photodioden auf die Seedwellenlänge.

4.4 Betrieb bei 828 nm

Die Charakterisierung des Lasers bei 828 nm wurde mit dem $R = 80\%$ Auskoppelspiegel durchgeführt, da mit diesem die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Der 828 nm Diodenlaser stellt so viel Seedleistung zur Verfügung, dass sowohl vor

¹⁰ Laseroptik GmbH

¹¹ Laseroptik GmbH, 532 nm, $R=50\%$ p-Pol. 45°

¹² Thorlabs GmbH, F230FC-B

¹³ Linos Photonics GmbH & Co. KG, FR-850-5-SV bzw. Thorlabs GmbH, IO-5-980-HP

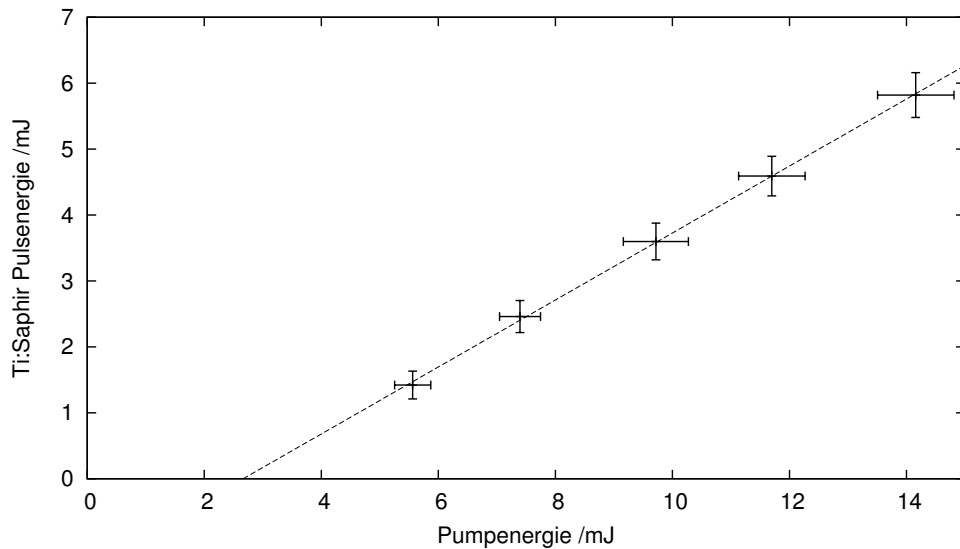


Abb. 4.4.: Das Diagramm zeigt eine Messung des differentiellen Wirkungsquerschnitts des Ti:Saphir Laser bei 828 nm sowie eine an die Messdaten angepasste Gerade. Es ergibt sich ein differentieller Wirkungsquerschnitt von $(50,6 \pm 0,1) \%$ und eine Laserschwelle von $(2,7 \pm 0,3) \text{ mJ}$.

der Monitor Photodiode, als auch vor den Photodioden der Stabilisierungsoptik ein Abschwächer verwendet werden musste, um ein Sättigen der Photodioden zu verhindern. Die Messungen wurden mit *Seedleistungen* zwischen 5 mW und 25 mW durchgeführt. Der Laser wurde nur für den *geseedeten* Betrieb optimiert und charakterisiert.

Im Betrieb konnte ein differentieller Wirkungsquerschnitt von $(50,6 \pm 0,1) \%$ und eine Laserschwelle von $(2,7 \pm 0,3) \text{ mJ}$ erreicht werden, wobei diese Werte gut reproduzierbar waren. Gemessen wurde dies mit einem Pyrodetektor¹⁴, indem zuerst die Pumpenergie und anschließend die Pulsenergie des Ti:Saphir Lasers bestimmt wurde. Das Ergebnis einer derartigen Messung ist in Abb. 4.4 dargestellt, wobei als Fehler die Standardabweichung der Messwerte verwendet wurden. Die Kalibrationsgenauigkeit des Pyrodetektors in Höhe von 3 % wurde hier vernachlässigt, da sie keine Auswirkung auf den differentiellen Wirkungsquerschnitt hat. In den Fehler der Laserschwelle wurde die Kalibrationsungenauigkeit eingerechnet.

Die Linienbreite des Ti:Saphir Lasers wurde mit einem durchstimmbaren Fabry-Perot Interferometer¹⁵ gemessen. Das Ausgangssignal der Photodiode wurde mit einem *Gated Integrator*¹⁶ aufintegriert, wodurch sich die durch das Interferometer transmittierte Energie bestimmen lässt. Eine Messung ist in Abb. 4.5 dargestellt,

¹⁴ Gentec-EO Inc, QE25SP-H-MT

¹⁵ Toptica Photonics AG, FPI 100

¹⁶ Stanford Research Systems Inc., SR 250

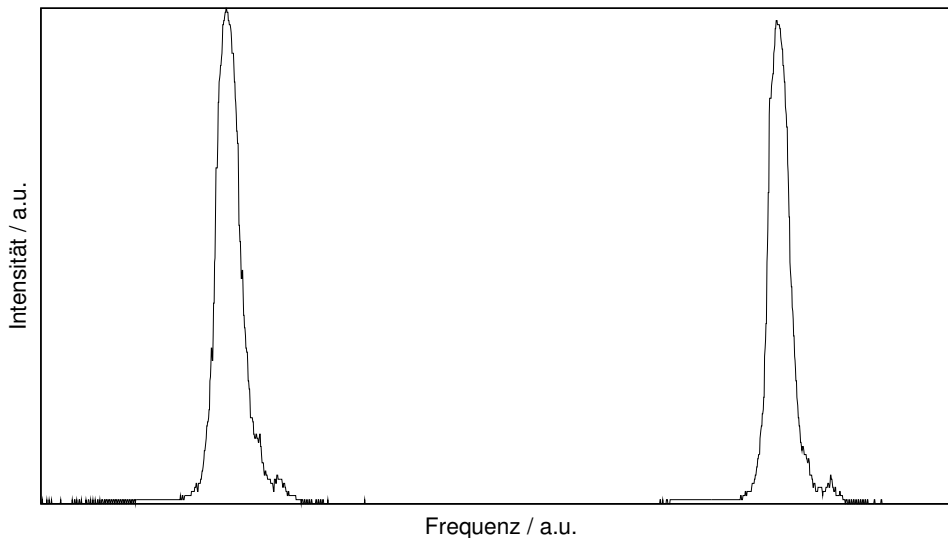


Abb. 4.5.: Das Diagramm zeigt eine Messung der Linienbreite des Ti:Saphir Lasers mit einem Fabry-Perot Interferometer. Die Linienbreite beträgt (25.6 ± 0.2) MHz, was aus der geometrischen Halbwertsbreite der Peaks bestimmt wurde. Bei der Messung wurde der Ti:Saphir Laser mit etwa 8 mJ Pulsenergie betrieben. Bei diesen Energien beträgt die Pulslänge ca. 12 ns mit vernachlässigbaren Schwankungen. Die kleinen Nebenpeaks im Frequenzspektrum werden durch höhere Transversalmoden erzeugt.

wobei der Ti:Saphir Laser mit einer Pulsenergie von etwa 8 mJ betrieben wurde. Bei mehreren dieser Messungen wurde die Halbwertsbreite der Peaks bestimmt. Durch Mittelwertbildung ergibt sich eine Linienbreite von $(25,6 \pm 0,2)$ MHz, wobei auch hier als Fehler die Standardabweichung der Messwerte verwendet wurde. Die kleinen Nebenpeaks werden durch höhere Transversalmoden erzeugt^[116,122], ihr spektraler Abstand stimmt mit den Eigenschaften des Resonators überein. Durch die nahezu flachen Spiegel wird ein großer Strahldurchmesser innerhalb des Resonators erreicht, der zusammen mit dem an diesen Strahldurchmesser angepassten Pumpvolumen im Ti:Saphir Laserkristall die transversale Grundmode bevorzugt^[99].

Die zeitliche Charakteristik des Ti:Saphir Lasers wurde mit einem schnellen Photomultiplier¹⁷ vermessen. Eine typische Messung ist in Abb. 4.6 dargestellt. Zu erkennen sind sowohl der longitudinal multimodige Pumpimpuls, als auch der Puls des Ti:Saphir Lasers. Der Ti:Saphir Puls ist asymmetrisch, da sich der Laserpuls zwar schnell aufbauen kann, aber die hohe Reflektivität des Auskoppelspiegels eine schnelle Extraktion der Energie verhindert. Des Weiteren kann man auf der abfal-

¹⁷ Instrument Technology Limited, TF1850M20F178

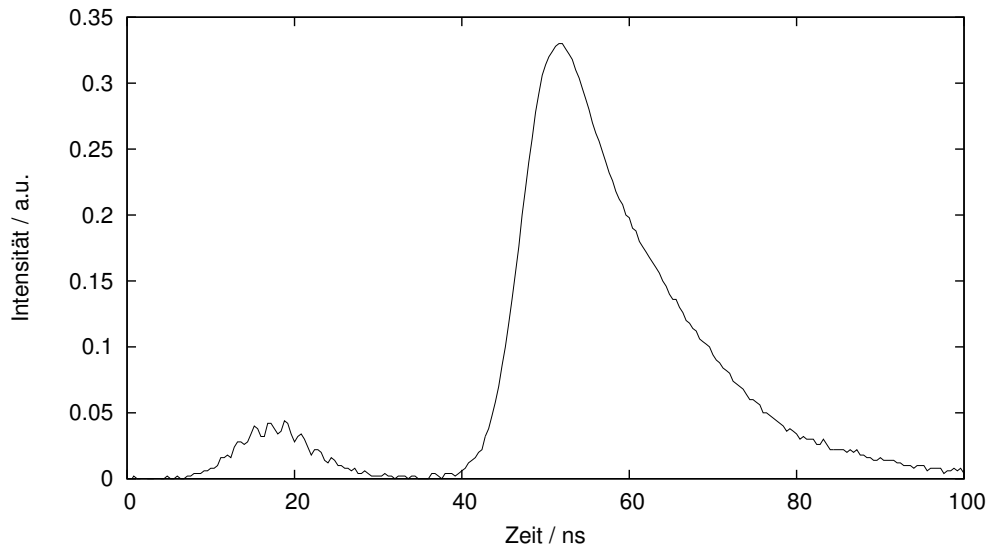


Abb. 4.6.: Das Diagramm zeigt eine Messung der Pulsform des Ti:Saphir Lasers, gemessen mit einem Photomultiplier. Der erste kleine Puls stammt vom Pumplaser. Gut zu erkennen ist bei diesem das *Modebeating* der longitudinalen Moden. Der zweite Puls stammt vom Ti:Saphir Laser. Er ist asymmetrisch, da sich der Puls zwar sehr schnell aufbaut, aber durch die hohe Reflektivität des Auskoppelspiegels den Resonators nur langsam verlassen kann.

lenden Flanke des Ti:Saphir Pulses eine leichte Modulation erkennen. Diese wird durch das *Modebeating* zwischen der transversalen Grundmode und den schwach vorhandenen höheren Transversalmoden erzeugt, die auch im Etalonspektrum Abb. 4.5 zu erkennen waren. Aus der spektralen und zeitlichen Charakteristik des Ti:Saphir Lasers lässt sich das rms-Bandbreitenprodukt zu $0,49 \pm 0,08$ bestimmen. Hierzu wurde das rms-Bandbreitenprodukt aus mehreren Etalonspektren und Photomultiplermessungen berechnet und anschließend der Mittelwert gebildet. Als Fehler wurde die Standardabweichung der berechneten rms-Bandbreitenprodukte angegeben. Mit $0,49 \pm 0,08$ liegt das rms-Bandbreitenprodukt zumindest sehr nahe am Fourier-Limit, wobei in die Berechnung natürlich nur die zeitlich gemittelte spektrale Charakteristik des Lasers einfließen konnte.

Aus den Photomultiplier Messungen lassen sich auch die Pulslänge und die *Build-upzeit* des Ti:Saphir Lasers bestimmen. Die Pulslänge wurde als Halbwertsbreite der Laserpulse in der Messung mit dem Photomultiplier gemessen. Abb. 4.7 zeigt die Abhängigkeit der Pulslänge von der Pulsenergie. Im Diagramm eingetragen sind die Mittelwerte mehrerer Messungen, die Standardabweichung verschiedener Messungen bei einer Pumpenergie wurde als Fehler verwendet. Man erkennt gut, dass die Pulslänge bereits ab einer Pulsenergie von ca. 7 mJ sehr stabil wird und einem Grenzwert von etwa 11 ns entgegen strebt. Die *Buildupzeit* wurde als Abstand

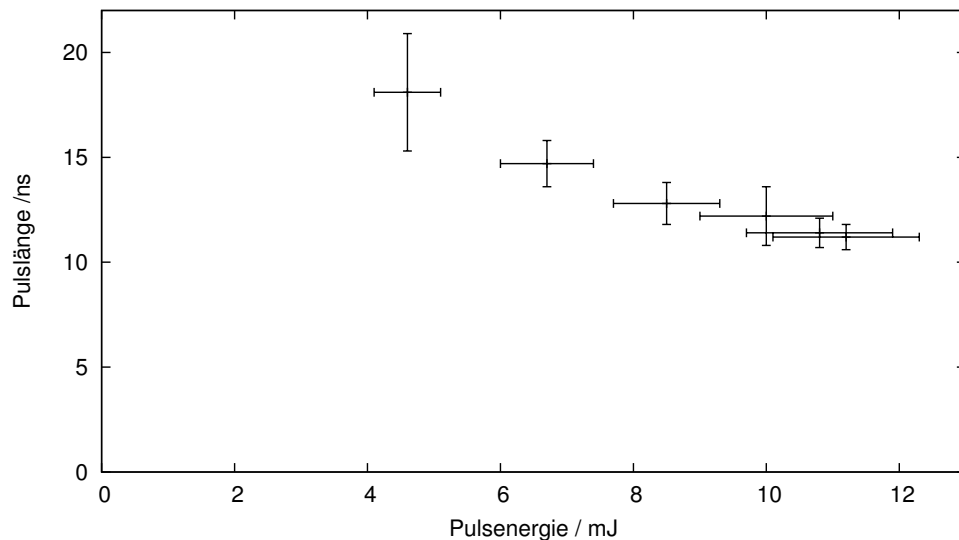
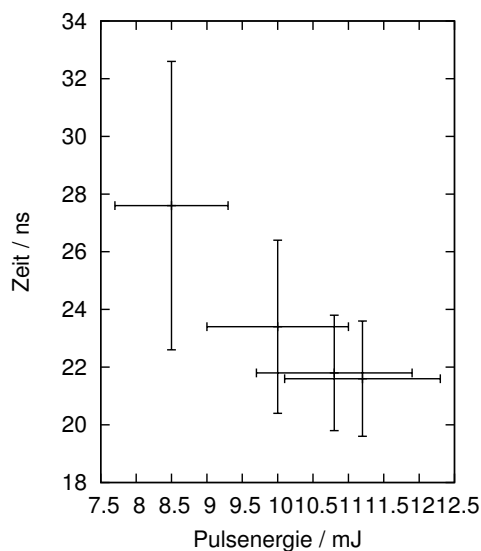
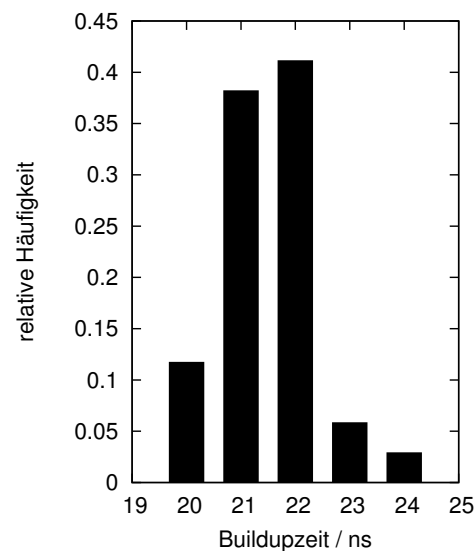


Abb. 4.7.: Das Diagramm zeigt die Pulslänge des Ti:Saphir Lasers über der Pulsenergie. Zu erkennen ist, dass sich die Pulslänge sehr schnell stabilen Werten nähert. In der Nähe der Laserschwelle ist sie zu instabil für eine sinnvolle Messung.



(a) *Buildupzeit*



(b) Häufigkeitsverteilung

Abb. 4.8.: Das Diagramm 4.8(a) zeigt die Entwicklung der *Buildupzeit* mit der Pulsenergie. Man erkennt eine Stabilisierung der *Buildupzeit* bei Pulsenergien ab ca. 10 mJ. Dies ist auch in Abbildung 4.8(b) zu erkennen, das die Verteilung der *Buildupzeit* bei einer Pulsenergie von ca. 11 mJ zeigt. Die Schwankungen sind erheblich kleiner als die Pulslänge, die bei dieser Pulsenergie etwa 11 ns beträgt.

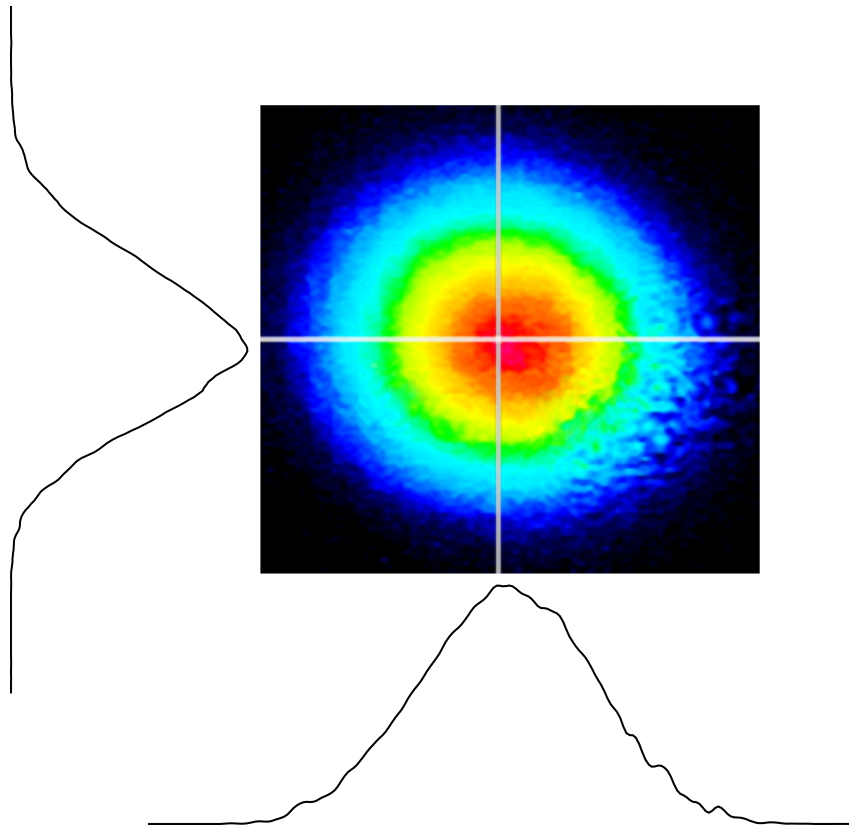


Abb. 4.9.: Das Diagramm zeigt das Strahlprofil des Ti:Saphir Lasers. Zum einen eine zweidimensionale Falschfarbendarstellung der Intensität und zum Anderen einen horizontalen und einen vertikalen Querschnitt des Intensitätsverlaufs, entlang der eingezeichneten Achsen.

des Maximums des Pumpulses zum Maximum des Ti:Saphir Pulses gemessen. Aufgrund des *Modebeatings* im Pumpuls kommt es hier zu größeren Messfehlern. Die Abhängigkeit der *Buildupzeit* von der Pulsenergie ist in Abb. 4.8(a) dargestellt, wobei wieder die Standardabweichung der Einzelmessungen als Fehler verwendet wurde. Ab einer Pulsenergie von ca. 10 mJ wird die *Buildupzeit* sehr stabil, insbesondere im Verhältnis zur Pulslänge, die in diesem Bereich bei 11 ns bis 12 ns liegt. Dies ist insbesondere auch in Abb. 4.8(b) zu erkennen. Dort ist eine Häufigkeitsverteilung der *Buildupzeit* für eine Pulsenergie von 11 mJ dargestellt. Für dieses Diagramm wurden 34 Einzelmessungen ausgewertet.

Das Strahlprofil des Ti:Saphir Lasers wurde mit einer CCD-Kamera¹⁸ gemessen. Eine derartige Messung ist in Abb. 4.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt ein Falschfarbenbild der Intensitätsverteilung, sowie Querschnitte entlang der dargestellten Achsen. Das Strahlprofil ist im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Pulsenergie. Da bereits im Etalonspektrum (vgl. Abb.4.5) zu erkennen war, dass

¹⁸ Dataray Inc., WinCAM D

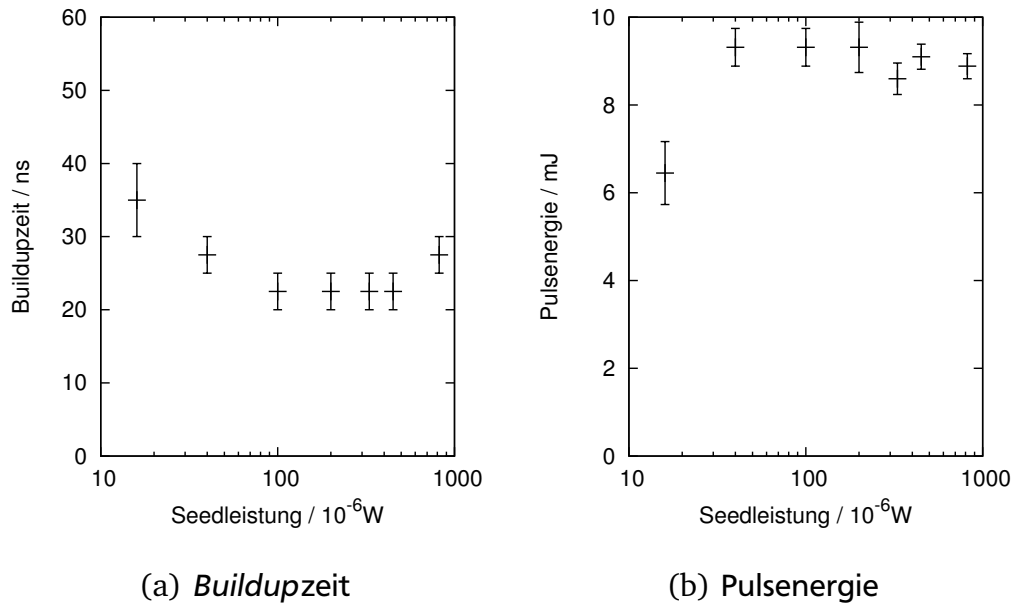


Abb. 4.10.: Die Diagramme zeigen den Einfluss der *Seedleistung* auf *Buildupzeit* (Abb. a) und *Pulsenergie* (Abb. b). Unterhalb von 100 μ W fängt die Stabilisierung des Resonators an instabil zu werden. Unterhalb von 30 μ W läuft der Laser grösstenteils frei, da die Stabilisierung versagt.

ein Großteil der Energie in der transversalen Grundmode vereinigt ist, war das gemessene, sehr schöne Strahlprofil zu erwarten. Durch *Triggern* der Kamera wurde sichergestellt, dass nicht das Strahlprofil des *Seedlasers*, sondern das des Laserpulses des Ti:Saphir Lasers aufgenommen wurde.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Lasereigenschaften von der *Seedleistung* wurden die *Buildupzeit* und die *Pulsenergie* in Abhängigkeit von der *Seedleistung* bestimmt, wobei diese vor dem Einkoppelspiegel des Resonators gemessen wurde. Diese Messungen sind in Abb. 4.10 dargestellt. Mit fallender *Seedleistung* wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis im Fehlersignal der Resonatorstabilisierung immer schlechter. Unterhalb von 100 μ W wird die Stabilisierung zunehmend instabiler, bis sie unterhalb von 30 μ W nicht mehr zuverlässig funktioniert und der Laser grösstenteils *ungeseedet* läuft. Solange die Stabilisierung des Resonators auf die *Seedwellenlänge* funktioniert, ist keine Abhängigkeit der *Buildupzeit* oder der *Pulsenergie* von der *Seedleistung* zu erkennen. Das gepulste Ti:Saphir Laser eine derartig geringe Abhängigkeit von der *Seedleistung* zeigen wurde bereits früher beobachtet^[104,108,123] und konnte hier bestätigt und in Bezug auf die minimale *Seedleistung* sogar unterboten werden.

Da derart niedrige *Seedleistungen* ausreichen, ist es möglich, neben ECDLs auch sehr viel schwächere *Seedquellen* zu verwenden. Als Beispiel seien hier VCSEL erwähnt, die sich durch Kombination mit einem Mikrospiegel über sehr große Be-

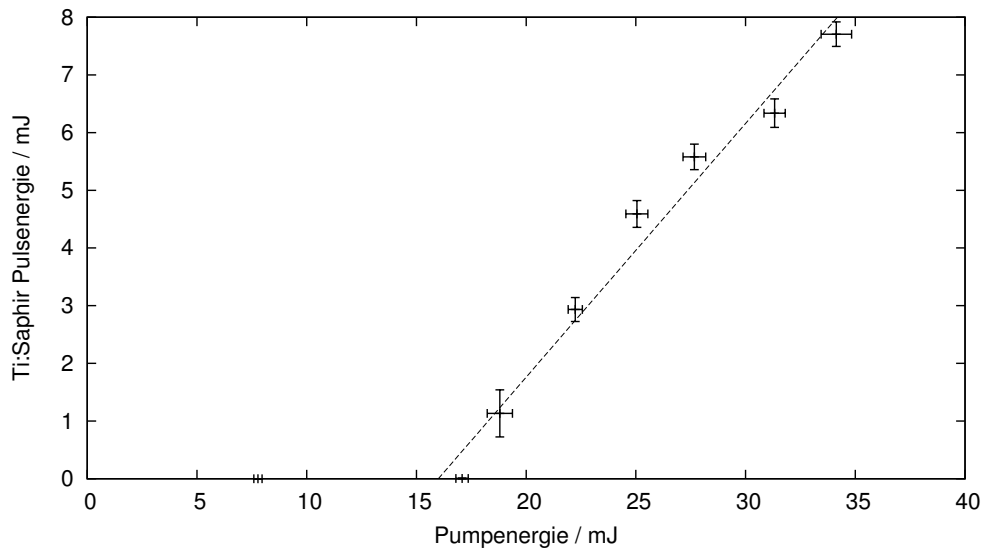


Abb. 4.11.: Das Diagramm zeigt eine Messung des differentiellen Wirkungsquerschnitts, im Betrieb bei 971 nm. Der differentielle Wirkungsquerschnitt liegt bei $(44,0 \pm 0,5) \%$ und die Laserschwelle bei $(16,0 \pm 2,6) \text{ mJ}$.

reiche modensprungfrei abstimmen lassen^[124,125]. Diese Eigenschaft könnte dann auch auf das Ti:Saphir Lasersystem übertragen werden. Im gesamten Abstimmereich von Ti:Saphir Lasern lassen sich kommerziell erhältliche Diodenlasersysteme als *Seedquelle* einsetzen, wobei im Bereich zwischen 700 nm und 760 nm zum Teil frequenzverdoppelte Systeme eingesetzt werden müssen^[126].

4.5 Betrieb bei 971 nm

Die Messungen zur Charakterisierung des Lasers bei 971 nm wurden zusammen mit Herrn Kohl-Landgraf im Rahmen seiner Master Thesis^[127] durchgeführt. Die Messverfahren entsprechen denen der Charakterisierung bei 828 nm, hier werden nur Unterschiede erwähnt. Die Messungen wurden mit dem 90 % Auskoppelspiegel (vgl. Tab. 4.1) durchgeführt. Die *Seedleistung* lag zwischen 400 µW und 1 mW. Zu beachten ist, dass der im Betrieb bei 971 nm verwendete Kristall Inhomogenitäten in der Dotierung aufweist¹⁹. Die erzielten Ergebnisse müssen also als untere Grenze der Möglichkeiten des Lasersystems angesehen werden.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt wurde zu $(44,0 \pm 0,5) \%$ und die Laserschwelle zu $(16,0 \pm 2,6) \text{ mJ}$ bestimmt. Die entsprechende Messung ist in Abb. 4.11 dargestellt. Die folgenden Messungen zur spektralen und zeitlichen Charakteristik werden bei einer Pumpenergie von 30 mJ und demzufolge bei einer Pul-

¹⁹ Der für die Charakterisierung bei 828 nm verwendete Kristall musste aufgrund einer Beschädigung ersetzt werden.

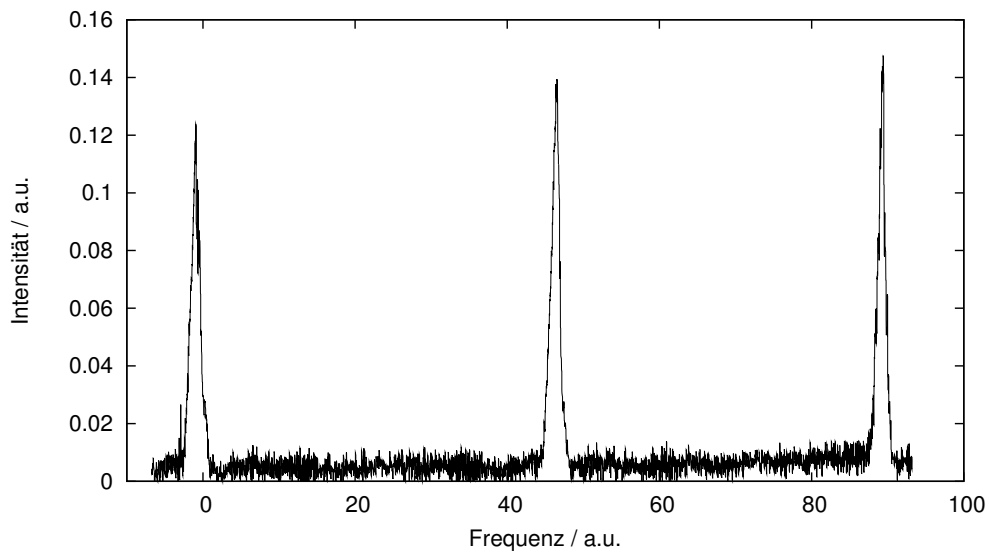


Abb. 4.12.: Das Diagramm zeigt eine Messung der Linienbreite des Ti:Saphir Lasers im Betrieb bei 971 nm. Die Linienbreite ergibt sich zu $(16,5 \pm 0,5)$ MHz. Die Messung erfolgte bei einer Pulsenergie von etwa 6 mJ.

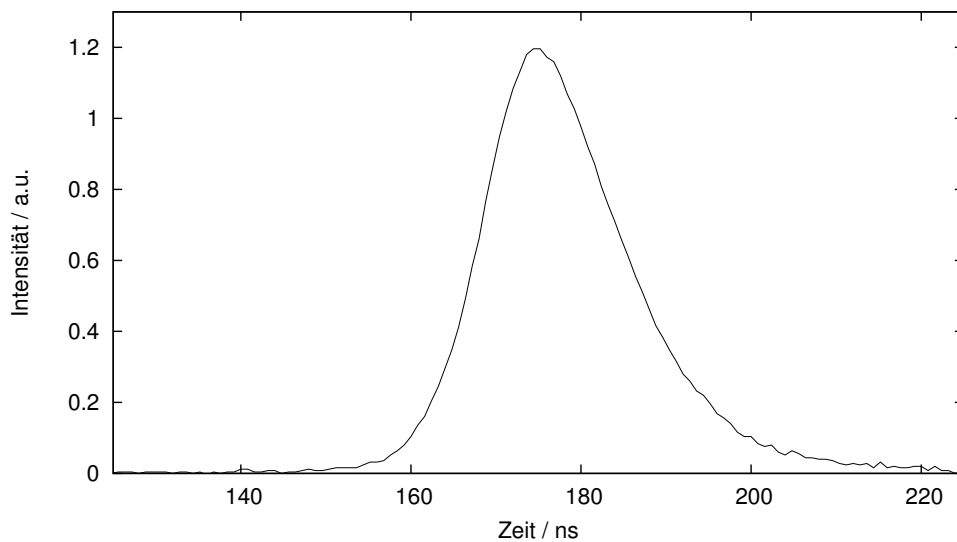


Abb. 4.13.: Das Diagramm zeigt die Messung der Pulsform des Ti:Saphir Lasers im Betrieb bei 971 nm mit ca. 6 mJ Pulsenergie. Gemessen wurde die Pulsform der zweiten Harmonischen, da der verwendete Photomultiplier für die Fundamentale nicht mehr sensitiv ist.

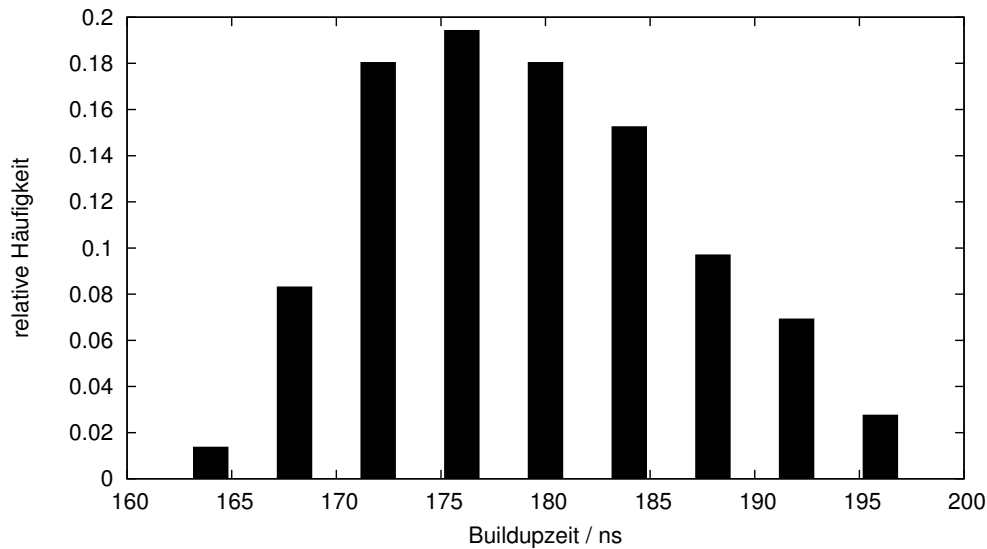


Abb. 4.14.: Das Diagramm zeigt eine Häufigkeitsverteilung der *Buildupzeit* im Betrieb bei 971 nm mit einer Pulsenergie von etwa 6 mJ.

senergie von 6 mJ durchgeführt. Die Linienbreite beträgt hier $(16,5 \pm 0,5)$ MHz, bei einer Pulslänge von $(26,7 \pm 1,3)$ ns. Zur Bestimmung der Pulslänge wurde wieder die Pulsform gemessen und ausgewertet, allerdings musste die Pulsform der zweiten Harmonischen gemessen werden, da der verwendete Photomultiplier für die Fundamentale nicht mehr sensitiv ist. Diese Messung ist in Abb. 4.13 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Pulsform deutlich symmetrischer ist, als im Betrieb bei 828 nm (vgl. Abb. 4.6). Dies liegt daran, dass der *Gain* des Lasermedium bei 971 nm deutlich geringer ist und der Aufbau des Laserpulses somit langsamer vonstatten geht. Es ergibt sich eine Pulslänge der zweiten Harmonischen von $(18,9 \pm 0,9)$ ns. Unter der Annahme, dass $I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2$ ergibt sich daraus eine Pulslänge der Fundamentalen von $(26,7 \pm 1,3)$ ns. Das Produkt aus Pulslänge und (zeitlich gemittelter) spektraler Breite ergibt sich somit zu $\Delta\tau \cdot \Delta\nu = 0,44 \pm 0,03$, was dem Fourier-Limit von 0,44 für symmetrische Pulse entspricht^[99]. Die *Buildupzeit* ergibt sich zu (180 ± 8) ns. Eine Häufigkeitsverteilung der *Buildupzeit* ist in Abb. 4.14 dargestellt. Die Schwankung der *Buildupzeit* ist deutlich größer als im Betrieb bei 828 nm, allerdings immer noch deutlich kleiner als die Pulslänge. Obwohl die Schwankungen in der *Buildupzeit* für Summen- und Differenzfrequenzmischen klein genug sind, wurde diese aufgrund des hohen Absolutwerts der *Buildupzeit* nicht durchgeführt, da hierzu eine mehr als 50 m lange optische Verzögerungsstrecke benötigt worden wäre.

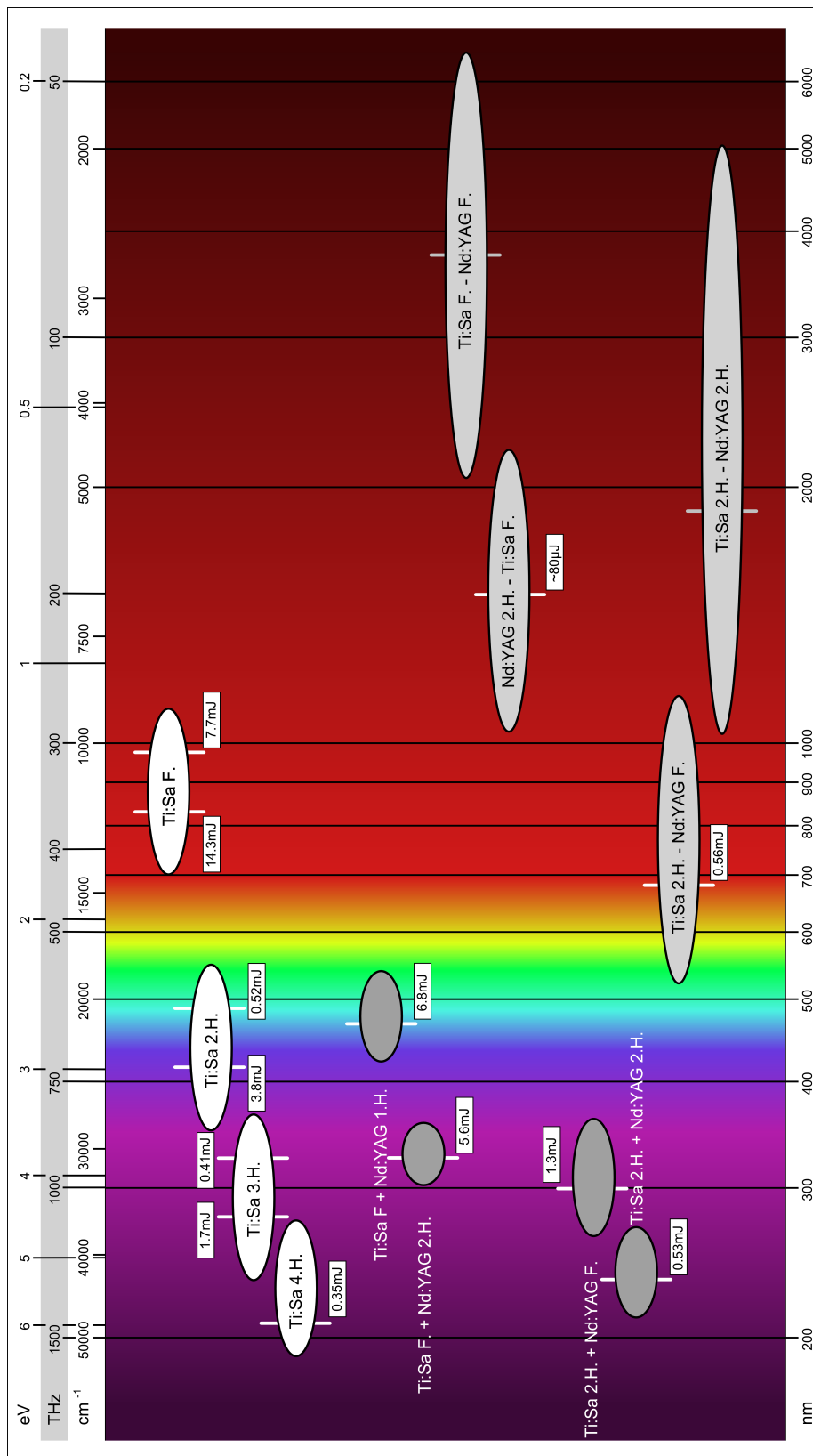


Abb. 4.15.: Das Diagramm zeigt das durch den Ti:Saphir Laser und nichtlineare Frequenzkonversionen abdeckbare Spektrum. Die weißen Ellipsen zeigen die durch die Fundamentele und die Harmonischen des Ti:Saphir Lasers abgedeckten Spektralbereiche. Die dunkelgrauen Ellipsen beziehen sich auf Summenfrequenzprozesse und die mittlere Energie auf Differenzfrequenzprozesse. Die weißen vertikalen Striche zeigen erzeugte Wellenlängen und die erreichte Energie, graue vertikale Striche zeigen Wellenlängen die durch den Einsatz eines geeigneten Konversionskristalls erreicht worden wären.

Tab. 4.2.: Die Tabelle fasst die in nichtlinearen Konversionsprozessen erreichten Energien und Konversionseffizienzen zusammen. Bei den Summen- und Differenzfrequenzprozessen wurden ca. 8 mJ bei 828 nm, ca. 2,7 mJ bei 414 nm, ca. 15 mJ bei 532 nm und ca. 8 mJ bei 1064 nm verwendet.

Prozess	Energie / mJ	Effizienz
SHG 828 nm → 414 nm	$3,8 \pm 0,3$	$39 \pm 3 \%$
THG 828 nm → 276 nm	$1,7 \pm 0,1$	$28 \pm 1 \%$
FHG 828 nm → 207 nm	$0,35 \pm 0,03$	$6,0 \pm 0,3 \%$
SHG 971 nm → 485,5 nm	$0,5 \pm 0,1$	$9 \pm 1 \%$
THG 971 nm → 323,6 nm	$0,41 \pm 0,1$	$7 \pm 1 \%$
532 nm + 828 nm → 323,6 nm	$5,6 \pm 0,3$	$41 \pm 3 \%$
828 nm + 1064 nm → 465,6 nm	$6,8 \pm 0,2$	$75 \pm 4 \%$
532 nm - 828 nm → 1488 nm		
414 nm + 532 nm → 232,8 nm	$0,50 \pm 0,04$	$8 \pm 1 \%$
414 nm + 1064 nm → 298 nm	$1,3 \pm 0,1$	$29 \pm 3 \%$
414 nm - 1064 nm → 677,7 nm	$0,6 \pm 0,1$	$13 \pm 2 \%$

4.6 Nichtlineare Frequenzkonversion

Um die spektrale Abdeckung des Ti:Saphir Lasersystems zu erhöhen, wird auf nichtlineare Frequenzkonversionsprozesse zurückgegriffen. Es wurden sowohl höhere Harmonische bis zur 4. Harmonischen erzeugt, als auch Summen- und Differenzfrequenzprozesse zwischen der ersten bzw. zweiten Harmonischen des Ti:Saphir Lasers mit der ersten bzw. zweiten Harmonischen des Pumplasers durchgeführt. Durch diese Prozesse lässt sich mit dem Ti:Saphir Laser der Spektralbereich von etwa 190 nm bis ungefähr 6000 nm abdecken. Abb. 4.15 zeigt die mit den jeweiligen Prozessen erreichbaren Spektralbereiche sowie die im Experiment erreichten Energien. In Tab. 4.2 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst. Begrenzt wird der Spektralbereich durch die kommerziell zur Verfügung stehenden nichtlinearen Kristalle zur Frequenzkonversion. Hier sei explizit auf die Kristalle BBO^[128–130], LBO^[131,132], LiNbO₃^[131,133,134] und KNbO₃^[135,136] verwiesen. Die untere Grenze stellt eine bei ca. 200 nm beginnende Absorption im BBO-Kristall dar, die eine effiziente Frequenzkonversion mit fallender Wellenlänge zunehmend erschwert, obwohl eine Phasenanpassung bis auf 185 nm hinab möglich ist. Nach oben wird der Bereich durch Absorptionen in LiNbO₃ und KNbO₃ begrenzt, wobei hier mit AgGaSe₂ und AgGaS₂^[137] zwei Kandidaten für eine Erweiterung zur Verfügung stehen. Zusätzlich wurde bereits gezeigt, dass sich durch mehrstufige Prozesse der Abdeckungsbereich weiter in den Infrarot Bereich hinein

ausdehnen lässt^[138–140]. Diese Technik lässt sich auch auf das hier beschriebene Ti:Saphir System anwenden, wodurch sich der abgedeckte Spektralbereich auf über 20 μm ausdehnen lässt.

Die Erzeugung der höheren Harmonischen wird in einer kolinearen Anordnung eines LBO Kristalls mit bis zu zwei BBO Kristallen durchgeführt, wobei der Strahldurchmesser vor dieser Anordnung mit einem Teleskop reduziert wird. Je nach Prozess wird der Strahldurchmesser um einen Faktor 1,5 bis 3 reduziert. Im LBO Kristall (10 mm Länge) wird zunächst in einem Typ I Prozess die zweite Harmonische erzeugt. Anschließend werden die Polarisierungen der ersten und zweiten Harmonischen mit einer zweiwellenlängen Verzögerungsplatte wieder parallel ausgerichtet und durch Summenfrequenzmischen in einem BBO (7 mm Länge) mit einem Typ I Prozess die dritte Harmonische erzeugt. Nach einer weiteren zweiwellenlängen Verzögerungsplatte wird in einem weiteren BBO Kristall (7 mm Länge) aus der ersten und dritten Harmonischen die vierte Harmonische erzeugt. Dies geschieht wiederum in einem Typ I Prozess. Die vierte Harmonische von 828 nm könnte auch direkt durch Frequenzverdopplung der zweiten Harmonischen erzeugt werden. Da aber für Wellenlängen unterhalb von 410 nm keine Phasenanpassung für eine Frequenzverdopplung möglich ist, wurde dieser Weg gewählt, um die Effizienz der Prozesse auch für diese Wellenlängen (Fundamentale ≤ 820 nm) zu zeigen. Begrenzt werden die erreichbaren Energien durch Rückkonversionsprozesse, was sich durch eine Sättigung der erreichbaren Energien zeigt. Eine geeignete Optimierung des Strahldurchmessers sollte die erreichten Energien demzufolge weiter erhöhen.

Im Betrieb bei 971 nm wurde auf eine Erzeugung der vierten Harmonischen verzichtet, da der Prozess bereits bei 828 nm demonstriert wurde und die vierte Harmonische für weitere Experimente nicht benötigt wird. Die erreichten Energien in den höheren Harmonischen von 971 nm liegen deutlich unter denen der höheren Harmonischen von 828 nm. Dies liegt zum einen in der niedrigeren Energie der Fundamentalen, und zum Anderen an der 2,5-fachen Pulslänge. Um dies zumindest zum Teil zu kompensieren, wurde die Länge des LBO Kristalls in diesem Fall auf 15 mm erhöht.

Die Experimente zur Summen- und Differenzfrequenzerzeugung wurden bei 828 nm durchgeführt, da die *Buildupzeit* bei dieser Wellenlänge deutlich kürzer ist und eine optische Verzögerungsstrecke von 6 m bis 7 m ausreicht, um die Pulse von Pump- und Ti:Saphir Laser zu überlagern. Die *Buildupzeit* ist zwar auch im Betrieb bei 971 nm relativ zur Pulslänge ausreichend stabil, d.h. die Schwankungen der *Buildupzeit* sind relativ zur Pulslänge klein, aber es wäre eine mehr als 50 m lange optische Verzögerungsstrecke notwendig. Da sich alle wesentlichen Prozesse auch bei 828 nm demonstrieren lassen, wurde auf Experimente bei 971 nm verzichtet. Nach dem Durchlaufen der Verzögerungsstrecke wird die Polarisation des Pump Lasers durch eine $\lambda/2$ -Platte auf die benötigte Polarisationsrichtung ge-

dreht und der Strahldurchmesser mit einem Teleskop an denjenigen des Ti:Saphir Lasers angepasst. Mit einem dichroitischen Spiegel wurden die beiden Strahlen anschließend überlagert. Der Strahldurchmesser des Ti:Saphir Lasers wurde nicht reduziert und der Laser wurde mit einer Energie von ca. 8 mJ in der Fundamentalen betrieben. Für Frequenzkonversionen in denen die zweite Harmonische des Ti:Saphir Lasers verwendet wird, wurde diese mit einem BBO Kristall (7 mm Länge) erzeugt. Bei diesem Prozess wurde eine Energie von ca. 2,7 mJ in der zweiten Harmonischen erreicht, die dann für weitere Konversionen zur Verfügung stand. Der Pumplaser stellt in der Fundamentalen bzw. zweiten Harmonischen nach der Überlagerung mit dem Ti:Saphir Laser noch 8 mJ bzw. 15 mJ zur Verfügung. Als Konversionskristalle wurden BBO Kristalle mit einer Länge von 7 mm eingesetzt. Wie Abb. 4.15 und Tab. 4.2 zu entnehmen, konnten sowohl mit der Fundamentalen, als auch mit der zweiten Harmonischen des Ti:Saphir Lasers effiziente Summen- und Differenzfrequenzprozesse durchgeführt werden. Die relativ niedrige Energie des Differenzprozesses zwischen der zweiten Harmonischen des Pumplasers und der Fundamentalen des Ti:Saphir Lasers ist vermutlich mit einer Absorption durch das in der Luft gelöste Wasser zu erklären. In diesem Spektralbereich hat Wasser viele starke Absorptionslinien^[141] und die Strecke zwischen BBO Kristall und Pyrodetektor betrug etwa 2 m, so dass selbst relativ schwache Absorptionslinien eine nennenswerte Absorption verursachen. Des Weiteren wurden die Konversionsprozesse mit SNLO²⁰ simuliert. Die Ergebnisse der Simulation stimmen bei allen Prozessen in etwa mit den Ergebnissen der Experimente überein. Die größten Abweichungen lagen im Bereich eines Faktors von 1,5. Für den Differenzfrequenzprozess 532 nm - 828 nm → 1488 nm ergibt die Simulation eine Ausgangsenergie von etwa 0,47 mJ, was deutlich über den Ergebnissen der Experimente liegt. Daher ist anzunehmen, dass der Konversionsprozess effizient funktioniert, die konvertierte Energie aber durch das in der Luft enthaltene Wasser wieder absorbiert wurde.

4.7 Simulation des Ti:Saphir Lasers

Das Lasersystem wurde nur bei zwei Betriebswellenlängen charakterisiert. Insbesondere in Anbetracht des großen Verstärkungsprofils von Ti:Saphir ist es sinnvoll, die Eigenschaften des Lasersystems durch eine Simulation abzuschätzen. Von besonderem Interesse ist hierbei die *Buildupzeit*, da sie den Bereich vorgibt, in dem sich Summen- und Differenzfrequenzprozesse sinnvoll realisierbar sind.

²⁰ SNLO version 51 nonlinear optics code available from A. V. Smith, AS-Photonics, Albuquerque, NM.

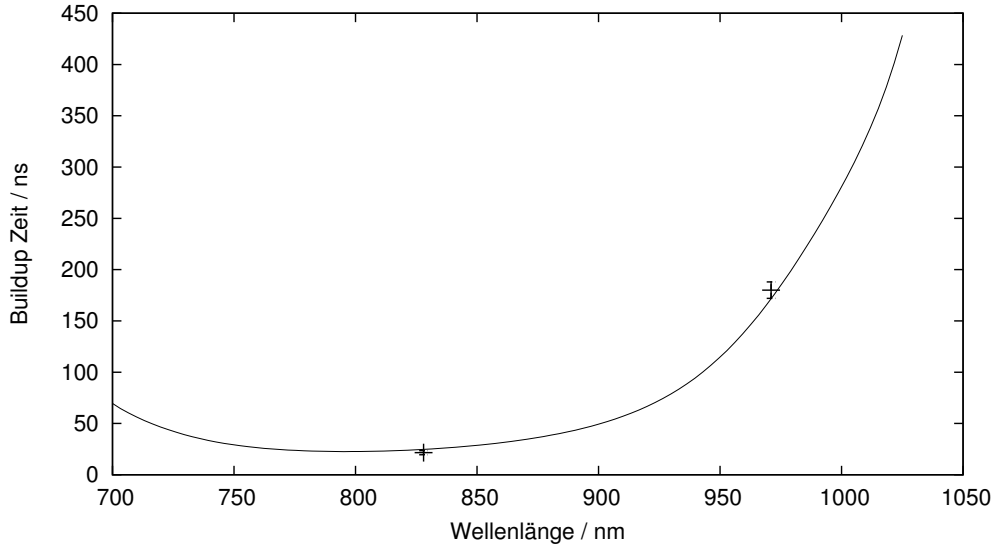


Abb. 4.16.: Das Diagramm zeigt einen Vergleich zwischen der simulierten *Buildup*zeit und den erzielten Werten.

Die Simulation orientiert sich dabei an der Arbeit von Yi et al. ^[142]. Sie basiert auf der numerischen Lösung zeitabhängiger Ratengleichungen:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\lambda_{pump} \cdot E_{pulse}}{hc} \cdot (1 - e^{-\alpha l}) \cdot \beta^2 \cdot t \cdot e^{-\beta t} - \frac{c \cdot \sigma}{L \pi \omega^2} \cdot N_2 \cdot N_{ph} - \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (4.1)$$

$$\frac{dN_{ph}}{dt} = \frac{c \cdot \sigma}{L \omega^2} \cdot N_2 \cdot (N_{ph} + 1) - \frac{N_{ph}}{\tau_{ph}} + P_{seed} \cdot \frac{\lambda_{seed}}{hc} \cdot f_{out}, \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = -\frac{c}{L} \ln(1 - f_{out}) - \frac{c}{L} \ln(1 - f_{loss}). \quad (4.3)$$

Gl. 4.1 beschreibt hierbei die zeitliche Änderung der Anzahl der Atome im oberen Laserniveau. Das quasi Vierniveausystem von Ti:Saphir wird hierbei auf ein Zweiniveausystem mit unendlich vielen Atomen im Grundzustand reduziert, so dass nur die Atome im angeregten Zustand betrachtet werden müssen. Der erste Summand beschreibt hierbei die Absorption des Pumppulses und damit die Anregung in das obere Laserniveau. λ_{pump} und E_{pump} sind die Wellenlänge und die Energie des Pumppulses, α der Absorptionskoeffizient des Ti:Saphir Kristalls und l seine Länge. Der Term $\beta^2 \cdot t \cdot \exp(-\beta t)$ beschreibt die Form des Pumppulses, wobei β ein Formparameter ist, der von Yi et al. für etwa gaußförmige Pulse durch eine Kurvenanpassung zu $\beta = 2.4464/\Delta t$ bestimmt wurde, wobei Δt die Halbwertsbreite des Pumppulses ist. Die Simulation ist aber sehr insensitive gegenüber der genauen Form des Pumppulses, solange die Länge des Pumppulses nicht zu sehr vergrößert wird. Die übrigen Werte wurden wie oben angegeben gewählt. Die Pumpenergie muss aber ab ca. 20 mJ durch eine effektive Pumpenergie ersetzt werden, da dann bereits ein nennenswerter Anteil der Atome angeregt wurde und sich die Absorption des Ti:Saphir Kristalls reduziert. Statt 99,84 % werden bei 30 mJ Pumpenergie

nur noch ca. 27 mJ absorbiert, was 90 % entspricht. Bei Pumpenergien bis 20 mJ wird dieser Effekt in der Simulation ignoriert. In diesem Bereich wurden auch die Laserschwelle und die *Slope Efficiency* simuliert. Bei der Simulation der *Build-upzeit* wurde dann die effektive Pumpenergie von 27 mJ verwendet. Der zweite Summand beschreibt die stimulierte Emission, σ ist der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission, L ist die Umlauflänge des Resonators, ω ist der Strahlradius der Lasermode im Ti:Saphir Kristall und N_{ph} ist die Anzahl der Photonen in der Lasermode im Resonator. Die Werte für den Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission wurden Ref. 104 entnommen. Der dritte Summand schliesslich beschreibt die spontane Emission, wobei τ_2 die Lebensdauer des oberen Laserniveaus von 3,2 μs ist.

Gl. 4.2 beschreibt die zeitliche Änderung der Zahl der Photonen in der Lasermode im Resonator. Der erste Summand beschreibt die stimulierte Emission. Der zweite Summand gibt die Verluste an Photonen durch Auskopplung aus dem Resonator und durch sonstige Verluste an. Diese sind in der Lebensdauer der Photonen im Resonator τ_{ph} zusammengefasst (siehe Gl. 4.3), wobei f_{out} die Transmission des Auskopplers und f_{loss} die sonstigen Verluste im Resonator angeben. Der dritte Summand in Gl. 4.2 beschreibt die Einkopplung des *Seedlasers* in den Resonator. Dieser Summand wurde der Simulation von Yi et al. hinzugefügt, da diese einen *ungeseedeten* Laser beschreiben. λ_{seed} ist hierbei die Wellenlänge des *Seedlasers* und P_{seed} seine Leistung. Hierbei wurden alle Resonanzeffekte vernachlässigt. Dies ist zwar eine Näherung, aber der Einfluss dieses Terms ist sehr gering. In den Simulationen wurde immer mit einer *Seedleistung* von 1 mW gearbeitet, eine Änderung um einen Faktor 100 zeigt aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse.

Als Startparameter für die Simulation wurde die Anzahl der Atome im oberen Laserniveau auf Null gesetzt. Die Anzahl der Photonen im Resonator wurde auf den Gleichgewichtszustand

$$N_{ph} = \frac{\lambda_{seed}}{hc} \cdot P_{seed} \cdot \frac{L}{C} \cdot \frac{1}{f_{out}} \quad (4.4)$$

gesetzt. Genau wie bei der *Seedleistung* kann auch dieser Startwert in weiten Grenzen verändert werden, ohne die Ergebnisse der Simulation nennenswert zu ändern. Die Transmission des Auskoppelspiegels wurde für alle Wellenlängen mit 15 % angenommen, was den Eigenschaften der verwendeten Spiegeln recht nahe kommt. Gemessen wurden 17 % bei 828 nm und 13 % bei 971 nm. Die Verluste im Resonator wurden in der Simulation bestimmt, indem sie solange erhöht wurden, bis die simulierte Laserschwelle und die simulierte *Slope Efficiency* den experimentellen Ergebnissen entsprachen.

Mit diesen Eingangsparametern wurde nun das Differentialgleichungssystem mit

Mathematica²¹ numerisch gelöst und die *Buildupzeit* für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden in Abb. 4.16 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Zu erkennen ist eine gute Übereinstimmung sowie ein steiler Anstieg der *Buildupzeit*, der oberhalb von 900 nm beginnt. Im Bereich zwischen 700 nm und 900 nm sind für Summen- und Differenzfrequenzprozesse demzufolge optische Verzögerungsstrecken von weniger als 25 m ausreichend, was im Labor noch sinnvoll realisierbar ist. Damit sind alle Wellenlängen zwischen 190 nm und 6000 nm mit den oben genannten Prozessen erreichbar, wenn auch zum Teil nicht mit allen genannten Prozessen.

4.8 Konfiguration des Lasers für weitere Experimente

Für die weiteren Experimente wird der Laser bei 971 nm betrieben und in der Frequenz verdreifacht. Vor der Frequenzkonversion wird der Laser mit einem 3:1 Teleskop im Strahldurchmesser reduziert um zum einen die Konversionseffizienz zu erhöhen und zum anderen die Frequenzkonversion tw. zu sättigen, was die Leistungsschwankungen des Lasers in der dritten Harmonischen reduziert. Um den Ti:Saphir Kristall nicht zu gefährden, wird der Laser nur mit einer Ausgangsenergie von ca. 5 mJ betrieben, nach der Frequenzkonversion stehen ca. 300 μ J Energie bei 323,6 nm zur Verfügung. Die Pulslänge liegt bei diesen Parametern bereits stabil bei ca. 27 ns, womit auch die Linienbreite stabil ist. Die Schwankungen in der *Buildupzeit* werden in den weiteren Experimenten dadurch kompensiert, dass der Laserpuls mit einem Photomultiplier gemessen und der weitere Ablauf der Messung darauf synchronisiert wird.

²¹ Wolfram Research Inc., Mathematica 6



5 Das Messsystem

Die Quantenbeatspektroskopie ist per se äußerst robust gegen Störungen während des Messprozesses. Beim Anregungsprozess kommt es nur darauf an, die beteiligten Energieniveaus kohärent anzuregen. Geschieht dies ineffizient, z.B. dadurch dass der Laser verstimmt ist und die beteiligten Energieniveaus mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden, so wird zwar das Signal-zu-Rausch Verhältnis schlechter, der Messwert (die Beatfrequenz) aber nicht verändert, da dieser nur von der Energiedifferenz der beteiligten Niveaus abhängt^[14,16]. Aus dem gleichen Grund ist auch eine Bewegung der Atome und Moleküle unbedeutend. Diese würde nur die Absorptions- und Emissionslinien verschieben, nicht aber die Energiedifferenz der beteiligten Niveaus (in erster Näherung). Auch eine Störung der Atome oder Moleküle während der Messung durch Stöße führt in der Regel nicht zu einer Veränderung des Messwertes. Wird durch den Stoß die kohärente Superposition zerstört, reduziert sich nur die Modulationstiefe, nicht aber die Frequenz. Eine Veränderung der kohärenten Superposition durch einen Stoß, sei es eine Phasenverschiebung oder eine Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit, verändert nicht die Beatfrequenz, sondern reduziert wieder nur die Modulationstiefe und damit das Signal-zu-Rausch Verhältnis. Einzig Effekte, die zu einer inhomogenen Verschiebung der Energieniveaus führen, verändern das Messsignal, sind aber in der Regel gut kontrollierbar. Zu nennen wären hier im Wesentlichen externe elektrische und magnetische Felder, die sich entweder abschirmen oder ausgleichen lassen.

Dennoch ist es sinnvoll, Störungen zu minimieren um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu optimieren und die Moleküle in einem definierten Zustand vorzubereiten. Hierfür bietet sich ein Überschallmolekülstrahl in einer Vakuumkammer an. In diesem herrschen quasi stoßfreie Bedingungen^[143–145], eine Störung während des Fluoreszenzzerfalls durch Stöße ist also unwahrscheinlich. Wird der Molekülstrahl gepulst betrieben, reduziert sich der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer im Vergleich zu kontinuierlich betriebenen Molekülstrahlen^[145] und somit die Wahrscheinlichkeit für Stöße weiter. Die Expansion des Molekülstrahls ins Vakuum erfolgt adiabatisch^[145,146], was (durch Stöße innerhalb des Molekülstrahls) zu einer Kühlung der Rotations- und Vibrationszustände führt. Die Effizienz dieser Kühlung lässt sich erhöhen, indem das zu untersuchende Molekül mit einem Puffergas, üblicherweise einem Edelgas, gemischt wird^[143,147]. Hierbei werden in den Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden Temperaturen von einigen 10 K erreicht^[144,145,147], was einem relativ gut definierten Ausgangszustand entspricht.

Im Folgenden sollen die verwendete Vakuumkammer, das Molekülstrahlssystem und die entwickelte Detektoreinheit vorgestellt und charakterisiert werden.

5.1 Vakuumkammer und Molekülstrahlquelle

Die Vakuumkammer stammt von der Universität Zürich und wurde tw. an die jetzt durchzuführenden Experimente angepasst. Abb. 5.1 stellt einen Schnitt durch die Vakuumkammer dar, Abb. 5.2 zeigt eine Detailansicht des Zentrums der Kammer und des Detektorsystems. Abb. 5.3 zeigt eine schematische Darstellung des Messsystems, des Weiteren wird in diesem Diagramm ein Koordinatensystem definiert. Der Basiskörper der Kammer ist zylinderförmig, horizontal und senkrecht zueinander durchlaufen von Laser- und Molekülstrahl. Um 45°gedreht zu diesen bietet die Kammer 4 Flansche, die für verschiedene elektrische Zuführungen verwendet werden. Oberhalb des Kreuzungspunktes ist das Detektorsystem mit vorgeschalteter Optik platziert, unterhalb schließt sich die (aus Übersichtsgründen) nicht dargestellte Turbomolekularpumpe¹ und das Vorvakuumssystem an, welches aus Drucksensor², Ölabscheider und zweistufiger Drehschieberpumpe³ besteht. Mit diesem Pumpensystem wird, je nach in der Vakuumkammer verbauten Elementen, ein Enddruck zwischen dem oberen 10^{-7} mbar Bereich und dem mittleren 10^{-6} mbar Bereich erreicht. Um die Kammer herum befinden sich symmetrisch zum Zentrum drei Spulenpaare, die zur Kompensation von magnetischen Störfeldern verwendet werden. Um elektrische Störfelder abzuschirmen wurde die Vakuumkammer geerdet. Da der verwendete Drucksensor⁴ ebenfalls ein elektrisches Feld erzeugt, wurde er möglichst weit vom Zentrum der Kammer entfernt eingebaut. In Abb. 5.1 ist er in braun am rechten Bildrand dargestellt. In seiner Einbaulage gibt es keine gerade Verbindung zwischen den Elektroden und dem Zentrum der geerdeten Kammer. Zusätzlich befindet sich zwischen dem Drucksensor und der Kammer noch ein geerdetes Gitter, um die elektrischen Felder weiter abzuschirmen. Diese Abschirmung war ausreichend gut, um in den Experimenten keine Auswirkungen des verbleibenden elektrischen Feldes festzustellen. Der Laserstrahl wird durch zwei antireflex-beschichtete Scheiben in die Vakuumkammer ein- und wieder ausgekoppelt, die sich an den Enden der beiden langen Arme befinden. Innerhalb der langen Arme befinden sich noch jeweils zwei geschwärzte Streulichtblenden, die schräg zum Strahlengang stehen. Durch die langen Arme und die antireflex beschichteten Scheiben konnte das vom Detektorsystem registrierte Streulicht um etwa zwei Größenordnungen reduziert werden.

¹ Elettrovac S.p.A. ETP 6/600

² Leybold Vacuum GmbH, TTR91

³ Varian Inc., DS620

⁴ Leybold Vacuum GmbH, PTR90

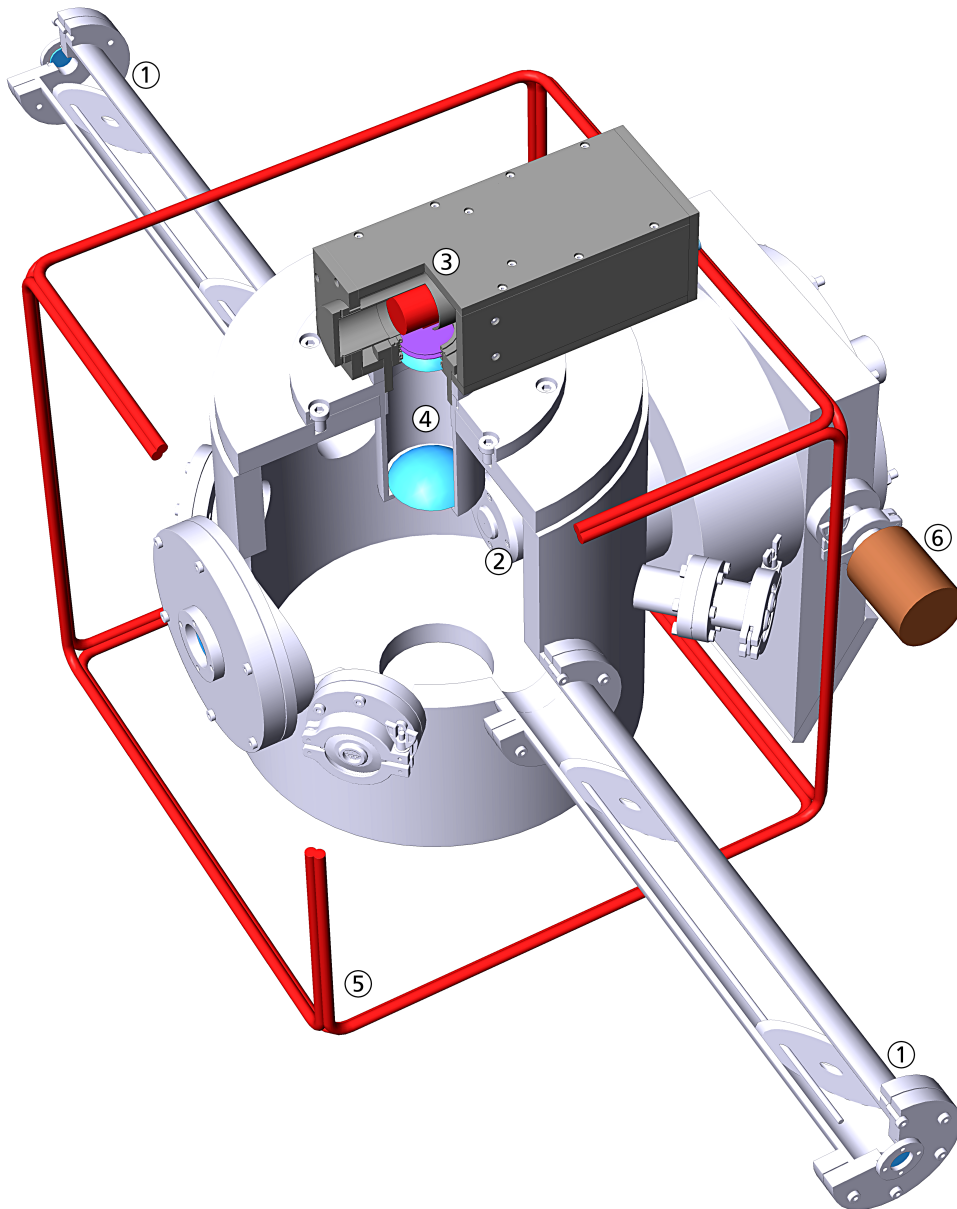


Abb. 5.1.: Die Zeichnung zeigt einen Schnitt in die Vakuumkammer. Zu erkennen sind die langen Arme (1) mit den Streulichtblenden, durch die der Laserstrahl die Kammer passiert. Senkrecht dazu verläuft der Molekülstrahl, dessen Austrittsdüse (2) am rechten Rand des Schnitts zu erkennen ist, nach oben verläuft das Detektorsystem (3) mit vorgeschalteter Optik (4). Um die Kammer herum befinden sich 3 Spulenpaare (5), die zum Ausgleich von Störmagnetfeldern genutzt werden. Am rechten Rand der Zeichnung ist der Drucksensor (6) zu sehen. Der Übersicht halber wurde auf eine Darstellung des Vakuumpumpensystems verzichtet, das sich unten an die Kammer anschließt. Eine Detailansicht von Detektorsystem und Molekülstrahlquelle ist in Abb. 5.2 dargestellt.

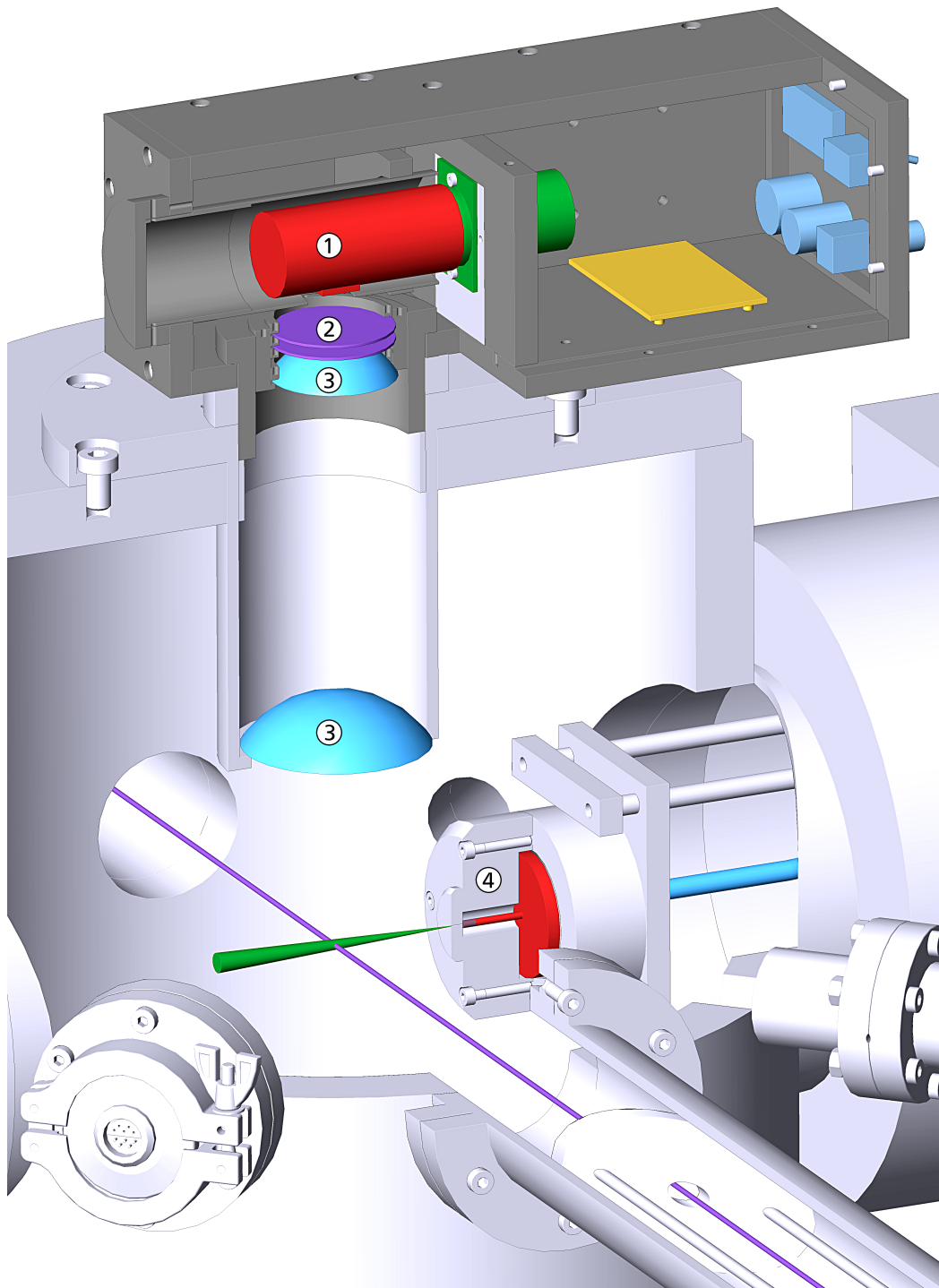


Abb. 5.2.: Die Zeichnung zeigt das innere der Vakuumkammer mit dem Detektorsystem, bestehend aus einem Photomultiplier (1), dem Polarisator und UV-Filter (2) sowie zwei Linsen (3) vorangestellt sind, und der Molekülstrahlquelle (4). Des weiteren sind Molekül- und Laserstrahl angedeutet.

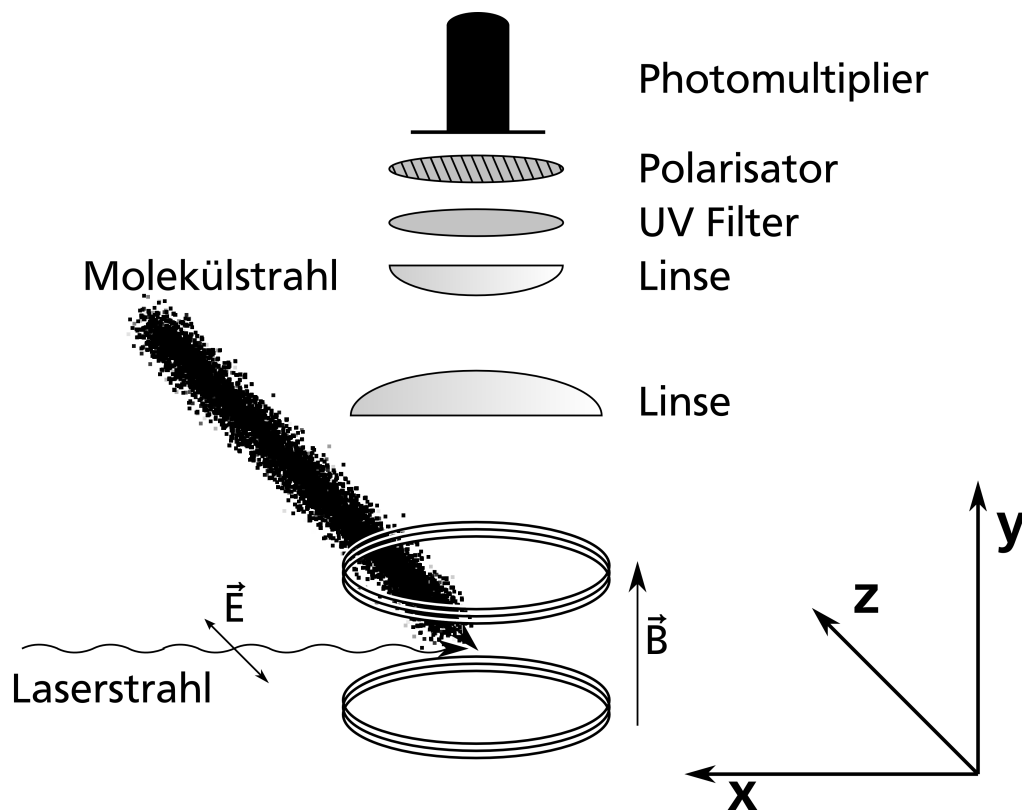


Abb. 5.3.: Das Diagramm zeigt eine schematische Ansicht des Messaufbaus. Außerdem wird ein Koordinatensystem definiert.

Als Detektor für das Fluoreszenzlicht wird ein empfindlicher Photomultiplier⁵ verwendet. Um die eingesammelte Lichtmenge zu erhöhen, sind diesem zwei sphärische Sammellinsen vorgestellt. Die erste hat einen Durchmesser von 75 mm, eine Brennweite von 90 mm und befindet sich etwa 10 cm oberhalb des Kreuzungspunktes von Laser- und Molekülstrahl. Sie liegt auf einem O-Ring und dichtet die Kammer nach oben ab, was ihre freie Apertur auf ca. 68 mm verringert. Dies entspricht einem erfassten Raumwinkel von 0,33 sr. Die zweite Linse bündelt das eingesammelte Licht dann auf die aktive Fläche des Photomultipliers. Die Moleküle bewegen sich im Molekülstrahl mit ca. 600 m/s^[148] (siehe Kap.5.3). Die angeregten Niveaus haben Lebensdauern von wenigen μs ^[24], weswegen üblicherweise eine Beobachtungszeit von 20 μs gewählt wurde. Somit bewegen sich die Moleküle in der Beobachtungszeit 12 mm. Wird die Apertur nicht durch weitere eingebaute Elemente (z.B. Helmholtzspulen zur Erzeugung eines Magnetfeldes) verkleinert, ändert sich der durch die Linse abgedeckte Raumwinkel hierbei nur wenig und Simulationen mit einem Raytracer⁶ zeigen nur eine geringe Abweichungen in der Einsammeleffizienz. Vor dem Photomultiplier befinden sich noch ein UV-

⁵ Hamamatsu Photonics K.K., R2693

⁶ JLASERLab 2.0, TU Darmstadt, Institut für angewandte Physik, Laser und Quantenoptik

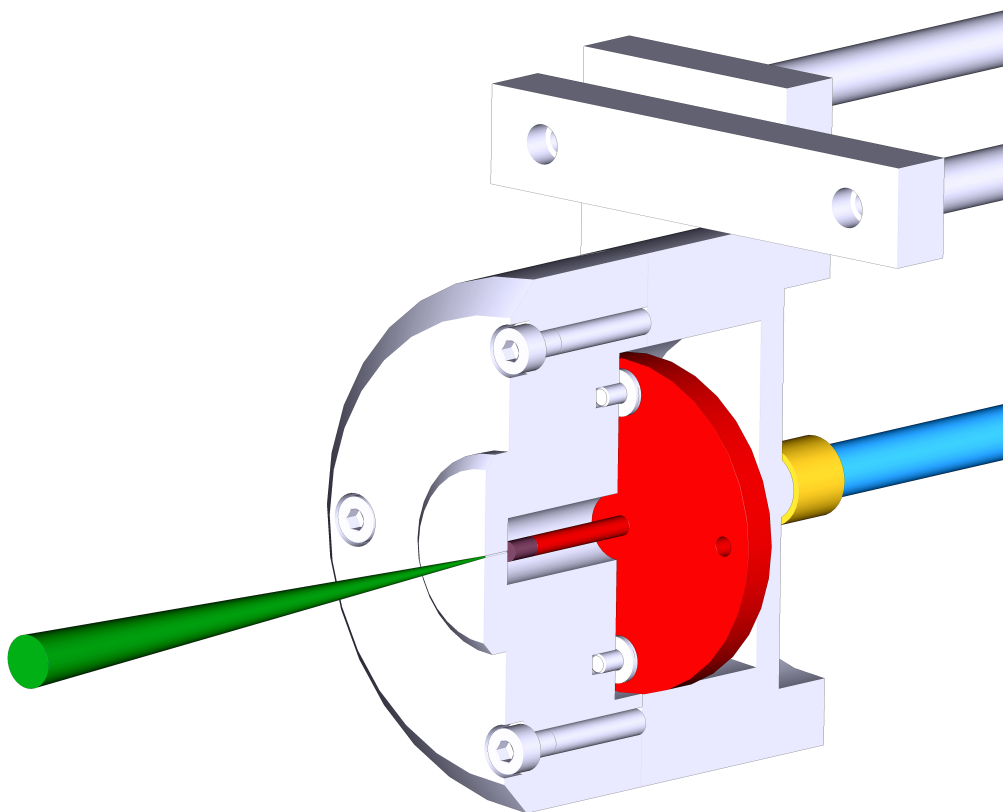


Abb. 5.4.: Das Diagramm zeigt einen Querschnitt durch die Quelle des Molekülstrahls.

Filter⁷ und ggf. ein Polarisator. Der Polarisator ermöglicht es in Experimenten mit Zeeman-Quantenbeats Licht einer definierten Polarisierung zu detektieren. Der UV-Filter ist notwendig, da die Reduktion des Streulichts durch die oben beschriebenen langen Arme nicht ausreichend ist. Er schwächt Licht der Laserwellenlänge um einen Faktor 10^5 ab, und lässt Licht im sichtbaren Bereich (weitestgehend) ungehindert passieren. Allerdings wird hierdurch auch das Fluoreszenzlicht um etwa 95 % reduziert, da ein Zerfall in niedrig gelegene Niveaus des elektrischen Grundzustands am wahrscheinlichsten ist. Dieser Verlust an Fluoreszenzlicht lässt sich im Messsignal tw. durch eine Erhöhung der Verstärkung des Photomultipliers kompensieren. Eine vollständige Kompensation ist nicht möglich, da hier bei schwachen Übergangslinien bereits diskrete Intensitätsstufen erkennbar werden, die durch den Signalausschlag einzelner Photonen hervorgerufen werden. Es findet also eine deutliche Verschlechterung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses statt. Trotzdem erwies sich der Einsatz des UV-Filters als sinnvoll. Die am Photomultiplier nutzbare Verstärkung ist durch zwei Punkte beschränkt. Zum einen

⁷ Edmund Optics GmbH, UV longpass filter NT54-054

durch die maximale Peakleistung, die auf den Photomultiplier trifft, und zum anderen die maximale Spannung, die an den Photomultiplier angelegt werden kann. Um eine Beschädigung des Photomultipliers zu vermeiden darf das maximale Ausgangssignal bei einem Abschlusswiderstand von $50\ \Omega$ $2\ \text{V}$ ^[149] und die maximale an den Photomultiplier angelegte Spannung $-1250\ \text{V}$ nicht überschreiten. Oberhalb einer Spannung von $-1000\ \text{V}$ erhöht sich allerdings das Rauschen auf dem Signal deutlich, was den Messbetrieb stört. Durch die Verwendung des UV-Filters wird es nun möglich, das Limit von $-1000\ \text{V}$ auszunutzen.

Die Quelle des Molekülstrahls^[150] ist eine Düse, auf die ein Piezoaktor einen Gummistopfen drückt, um sie zu verschließen. Dieser Verschluss trennt Vakuum und Gasreservoir. Eine Detailansicht ihres Aufbaus ist in Abb. 5.4 dargestellt. Wird an den Piezoaktor eine Spannung angelegt, wird der Gummistopfen zurück gezogen und die Düse freigegeben, wodurch der Molekülstrahl in die Kammer strömt. Durch Anlegen von Spannungspulsen lassen sich so Molekülstrahlpulse erzeugen. Die Quelle des Molekülstrahls ist in Richtung des Strahls verschiebbar, um den Abstand zwischen Düse und Anregungszone variieren zu können. Damit diese immer gleiche Eigenschaften besitzen, müssen Temperatur und Druck des Gases im Reservoir konstant gehalten werden. Da die Labortemperatur geregelt und somit auf etwa $0,5\ ^\circ\text{C}$ konstant gehalten wird, ist dies für die Temperatur in guter Näherung erfüllt. Um den Druck konstant zu halten, besteht das Hauptvolumen des Gasreservoirs aus einem Zylinder, dessen Volumen über einen Stellmotor variiert werden kann. Durch einen Drucksensor und einen PI-Regler wird hierüber der Druck konstant gehalten. Verwendet wird ein Gasgemisch aus Argon und $2,5\ \%$ Schwefelkohlenstoff. Dieses Gemisch wird hergestellt, indem ein Vorratsbehälter zuerst bis auf $100\ \text{mbar}$ mit Schwefelkohlenstoff und danach mit Argon auf $4\ \text{bar}$ aufgefüllt wird. Das Mischungsverhältnis orientiert sich an Angaben aus der Literatur^[17–19].

5.2 Störmagnetfeldkompensation

Um unter definierten Bedingungen arbeiten zu können, müssen externe Magnetfelder kompensiert werden. Dies betrifft zum einen das Erdmagnetfeld, zum anderen auch alle anderen vorhandenen Magnetfelder. Beispielsweise ist im Drucksensor der Vakuumkammer ein starker Permanentmagnet eingebaut. Die Herkunft der Magnetfelder ist hierbei unerheblich, solange sie während der Messungen konstant vorhanden sind. Um das benötigte Kompensationsfeld zu bestimmen, wurden mit den Kompensationsspulen Magnetfelder angelegt und Zeeman-Quantenbeats in einem stark aufspaltenden Niveau angeregt. In jeder Achse wird so das Minimum der Beatfrequenz gesucht, was dem für diese Achse optimalen Kompensationsfeld entspricht. Das aus der Überlagerung von Hintergrundma-

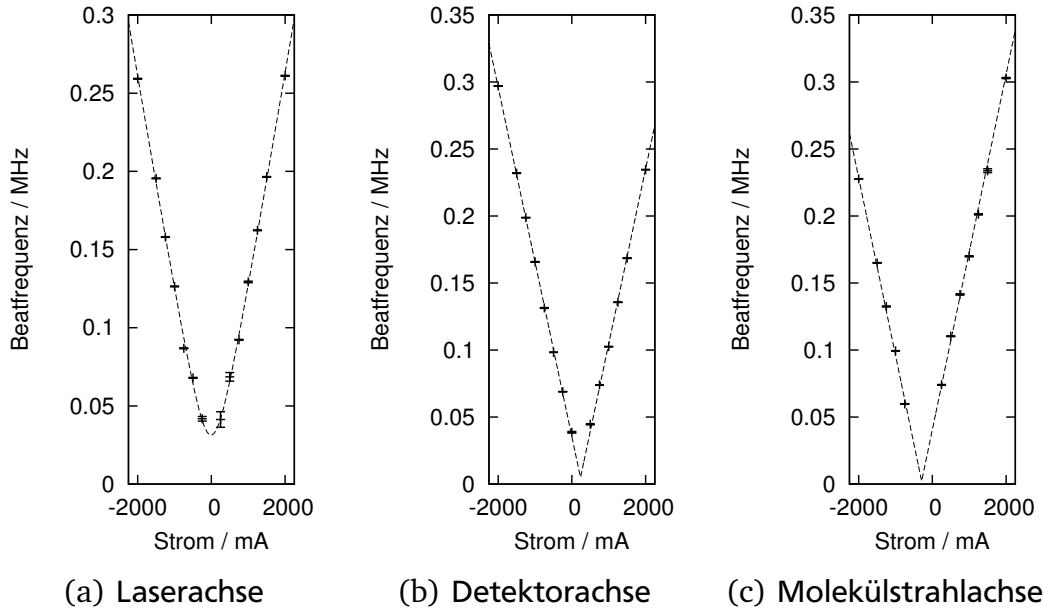


Abb. 5.5.: Die drei Diagramme zeigen die Messungen zur Magnetfeldkompensation. Minima ergeben sich in der Laserachse bei (-9 ± 7) mA, in der Detektorachse bei (233 ± 4) mA und in der Molekülstrahlachse bei (-291 ± 8) mA. Das entspricht $(-16,6 \pm 12,9)$ mGs, $(431,0 \pm 7,4)$ mGs bzw. $(-538,3 \pm 14,8)$ mGs. Die Störmagnetfelder sind somit auf weniger als 21 mGs kompensiert.

gnetfeld und Kompensationsmagnetfeld entstehende Magnetfeld ist dann durch

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{Komp} = \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{Komp} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

gegeben. Die Aufspaltung der Niveaus ist nur vom Betrag des Magnetfeldes abhängig, nicht von der Richtung. Dieser Betrag ist gegeben durch

$$|\vec{B}| = \sqrt{(B_x + B_{Komp})^2 + B_y^2 + B_z^2}, \quad (5.2)$$

was einer Hyperbel entspricht, deren Nullpunkt verschoben ist. Mit den Magnetfeldkompensationsspulen wurde nun in allen drei Achsen ein Kompensationsmagnetfeld erzeugt und das Minimum der Beatfrequenzen gesucht, wobei die Polarisation des Lasers so gewählt wurde, dass $\Delta M=2$ Kohärenzen angeregt wurden um die entstehenden Beatfrequenzen zu maximieren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5.5 dargestellt, wobei die Reihenfolge der

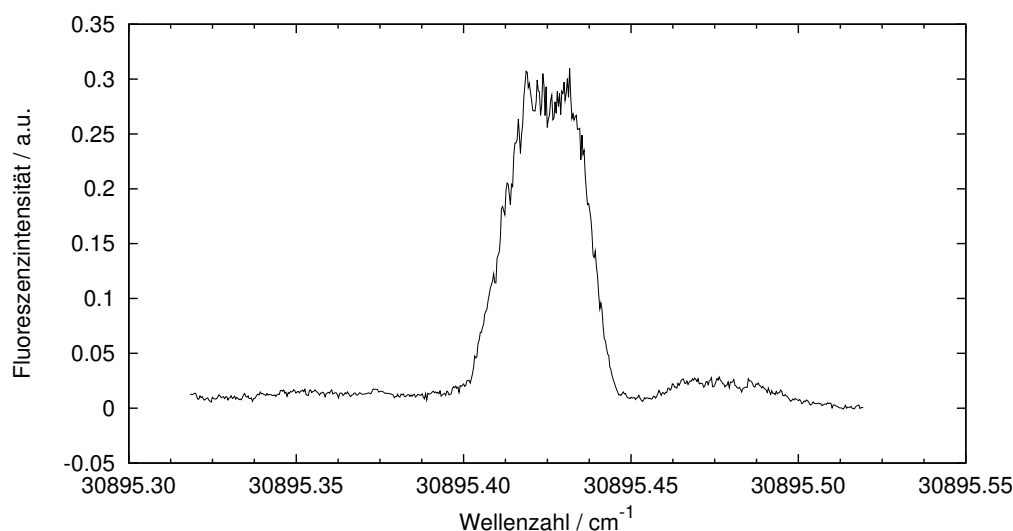


Abb. 5.6.: Das Diagramm zeigt die Fluoreszenzintensität des Übergangs bei $30895,4122\text{ cm}^{-1}$ ($R(J'=1 \leftarrow J''=0)$ im $30895,2\text{ cm}^{-1}$ -Band) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz. Die Linie ist stark verbreitert und es ist eine Sättigung der Fluoreszenzintensität zu erkennen. Des Weiteren ist ein zweiter (schwacher) Übergang zu erkennen.

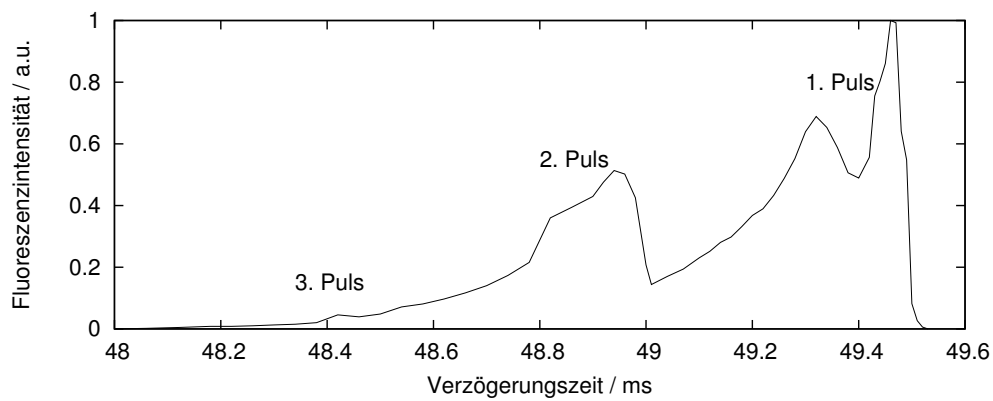
Achsen derjenigen entspricht, in der sie gemessen und gleich im Anschluss kompensiert wurden. Da die Messungen in der Detektor- und Molekülstrahlachse nicht auf ein Magnetfeld in der anderen Achse sensitiv sind und das Magnetfeld in der Laserachse bereits ausgeglichen ist, werden die Hyperbeln bei diesen Messungen sehr spitz. Angeregt wurde bei dieser Messung der Übergang $R(J'=7 \leftarrow J''=6)$ im $30895,2\text{ cm}^{-1}$ -Band bei $30896,6044\text{ cm}^{-1}$ mit einem Landé-Faktor von $g = 0,0255$ (vgl. Kap. 6.3). In Richtung der Laser ergibt sich ein Kompensationsmagnetfeld von $(-16,6 \pm 12,9)\text{ mGs}$, in Richtung des Detektors von $(431,0 \pm 7,4)\text{ mGs}$ und in Richtung des Molekülstrahls von $(-538,3 \pm 14,8)\text{ mGs}$. Insgesamt hat das Kompensationsmagnetfeld demzufolge eine Stärke von $(690 \pm 21)\text{ mGs}$. Das mögliche, nicht kompensierte Restmagnetfeld von 21 mGs regt selbst in den Niveaus mit den größten Landé-Faktoren (vgl. Kap. 6.3) nur Beatfrequenzen im niedrigen, einstelligen kHz Bereich an, was in guter Näherung zu vernachlässigen ist. Wiederholte Messungen der Magnetfeldkompensation über die gesamte Dauer der Messungen in der Vakuumkammer zeigten keine Variation des benötigten Kompensationsmagnetfeldes außerhalb der Messunsicherheiten.

5.3 Eigenschaften des Molekülstrahls

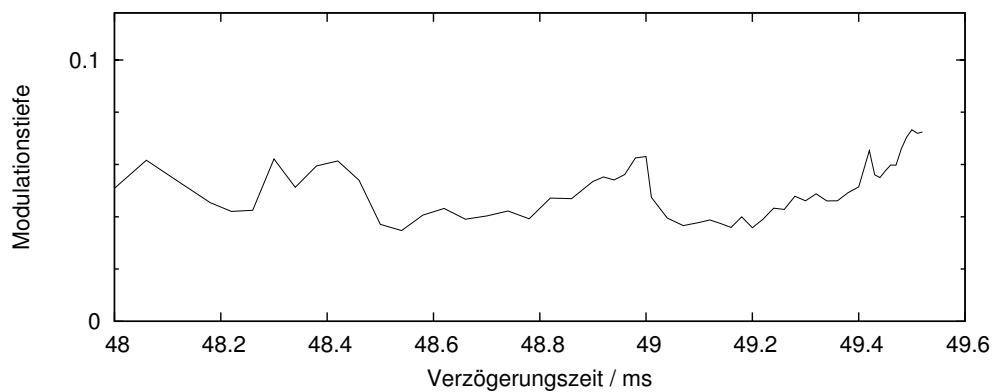
Die Eigenschaften des Molekülstrahls hängen stark von Druck und Temperatur im Reservoir ab, sowie vom verwendeten Puffergas und teilweise vom Mischungsverhältnis. Die Temperatur ist durch die (geregelte) Raumtemperatur vorgegeben, die übrigen Parameter wurden nach Vorbildern aus der Literatur gewählt^[17–19]. Als Puffergas wird Argon verwendet, in einem Mischungsverhältnis von 2,5 % Schwefelkohlenstoff in 97,5 % Argon, als Stagnationsdruck wurden 980 mbar gewählt. Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Abstand zwischen Düse und Anregungszone. Mit der Expansion ins Vakuum startet im Molekülstrahl ein komplexer Thermalisierungsprozess, der mit zunehmendem Abstand von der Düse und damit fallender Dichte ineffizient wird^[143,151]. Bei einem Abstand von wenigen Dutzend Düsendurchmessern von der Quelle kommt er praktisch zum Erliegen. Erst hier herrschen im Molekülstrahl definierte Bedingungen. Im Rahmen des Thermalisierungsprozesses nimmt auch die Stoßrate der Moleküle im Strahl ab. Bei einem Abstand von 100 Düsendurchmessern ist diese effektiv bei Null angekommen^[143]. Es kann also von kollisionsfreien Bedingungen ausgegangen werden. Die Anregung kann aber auch nicht beliebig weit von der Düse entfernt stattfinden, da der Strahl einen gewissen Öffnungswinkel hat und die Dichte somit mit steigender Entfernung abnimmt. Im Experiment verwendet werden zwischen 130 und 150 Düsendurchmessern, was wiederum Vorbildern aus der Literatur entspricht^[17–19,23,24,26,34].

Bei der Expansion ins Vakuum wird der Molekülstrahl rotatorisch und vibratorisch gekühlt. Zur Bestimmung der Temperaturen wäre es erforderlich, die Besetzung der rotatorischen Niveaus im Grundzustand zu vermessen, was im Experiment nicht möglich war. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden aber rotatorische Temperaturen von etwa 10 K^[21] und vibratorische Temperaturen um 200 K^[21] ermittelt. Der Übergang in den niedrigsten angeregten Vibrationszustand des elektronischen Grundzustands liegt bei $398,2 \text{ cm}^{-1}$ ^[152], was etwa dem Dreifachen der thermischen Energie entspricht. Die Schwefelkohlenstoffmoleküle befinden sich demzufolge zwar nicht alle im Grundzustand, sind aber wenn, dann nur leicht angeregt. Die Energien der rotatorischen Anregungen sind zustandsabhängig, liegen aber im Bereich von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ^[152], was etwa um einen Faktor 10 unter der thermischen Energie liegt. Es sind also eine ganze Reihe von Zuständen thermisch besetzt, was auch in den Experimenten zu beobachten war, z.B. in der spektroskopischen Untersuchung der Linien in der Region des 10V-Bands (siehe Kap. 6). Ein experimentell wichtiger Parameter ist die Linienbreite. Die natürliche Linienbreite der Niveaus von Schwefelkohlenstoff im untersuchten Spektralbereich ist durch Messungen der Lebensdauern^[21,24] größtenteils bekannt. Sie liegt für alle Niveaus im Bereich von 100 kHz oder darunter und ist somit mehr als zwei

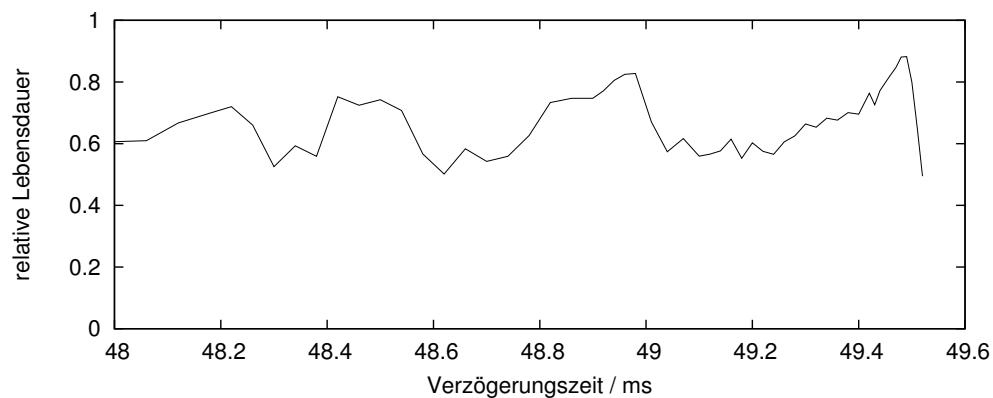
Größenordnungen kleiner als die Linienbreite des verwendeten Lasers (siehe Kap. 4.5). Da der Molekülstrahl allerdings einen gewissen Öffnungswinkel besitzt, ergibt sich eine Dopplerverschiebung des Übergangs je nach Flugrichtung des Moleküls. Die Moleküle besitzen bei den verwendeten Parametern eine Geschwindigkeit von 550 m/s bis 600 m/s^[148,153]. Typische Öffnungswinkel liegen im Bereich zwischen 5° und 10°. Damit ergeben sich Dopplerverschiebungen von bis zu 300 MHz. Der zur Anregung verwendete Ti:Saphir Laser stellt in den Laserpulsen ein Vielfaches der Sättigungsintensität zur Verfügung, daher kommt es zusätzlich zu einer Sättigungsverbreiterung^[66,154]. In Abb. 5.6 ist die integrierte Fluoreszenzintensität über der Anregungswellenlänge aufgetragen. Hierbei wurde der Übergang $R(J'=1 \leftarrow J''=0)$ im 30895,2 cm⁻¹-Band bei 30895,4122 cm⁻¹ vermessen. Man erkennt eine Halbwertsbreite von etwa 1 GHz, sowie eine Sättigung der Fluoreszenzintensität in einem Bereich von etwa 0,5 GHz. Der Einfluss der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen lässt sich nicht eindeutig trennen, aufgrund der Halbwertsbreite von 1 GHz und den obigen Überlegungen muss allerdings die Sättigungsverbreiterung dominieren. Experimentell ist die hohe Linienbreite von Vorteil, da somit die Anforderungen an die Frequenzstabilität des Seedlasers recht gering sind. Des Weiteren ist in dem Diagramm ein zweiter, schwacher Übergang zu erkennen, der in der Literatur^[21,24,38,39] nicht tabelliert ist. Derartige Übergänge tauchen im Spektrum von Schwefelkohlenstoff im Bereich des 10V-Bandes sehr oft auf. Vermutlich handelt es sich um Triplett-Zustände die an Singulett-Zustände koppeln, wodurch die Übergänge schwach erlaubt sind^[36–38]. Eine letzte wichtige Eigenschaft der Molekülstrahlquelle ist der zeitliche Verlauf des Molekulpulses. Dieser wird im Wesentlichen von drei Faktoren bestimmt. Dies sind die Länge und die Spannung des Pulses, der den Scheibenpiezo zurück zieht, sowie der Anpressdruck, mit dem der Stößel des Scheibenpiezos gegen die Düse gedrückt wird. Ist dieser Anpressdruck zu gering, wird die Düse entweder gar nicht oder nach einem Molekulpuls nur sehr langsam verschlossen, ggf. fängt das System auch an zu schwingen^[155], wodurch eine Pulsfolge entsteht. Ist der Anpressdruck zu stark, so kann die Düse entweder gar nicht geöffnet werden, oder der Stößel prallt beim Schließen wieder von der Düse ab und es entsteht ebenfalls eine ganze Pulsfolge. Der Stößel ist in den Scheibenpiezo eingeschraubt, durch Heraus- und Hereinschrauben lässt sich seine Länge und somit der Anpressdruck variieren. Je nach Anpressdruck ist eine Mindestspannung erforderlich, damit sich die Düse beim Zurückziehen des Stößels öffnen kann. Des Weiteren ist aufgrund der Massenträgheit des Scheibenpiezo-Stößel-Systems eine gewisse Mindestlänge der angelegten Spannungspulse notwendig, damit sich die Düse überhaupt öffnet. In Abb. 5.7 sind die Eigenschaften des mit den im Experiment verwendeten Parametern entstehenden Molekulpulses dargestellt. Abb. 5.7(a) zeigt die Fluoreszenzintensität bei einer Änderung der Verzögerungszeit zwischen dem Öffnen der Düse und dem Laserpuls (siehe Kap. 5.4). Zu beachten ist hierbei, dass der



(a) Fluoreszenzintensität.



(b) Modulationstiefe.



(c) relative Lebensdauer.

Abb. 5.7.: Die Diagramme zeigen die Eigenschaften des Molekulpulses. Deutlich zu erkennen sind zwei Molekulpulse, ein dritter lässt sich erahnen. Die zeitliche Auflösung der Messungen wurde nach dem ersten Molekulpuls reduziert. Diagramm a) zeigt die gemessene Fluoreszenzintensität, Diagramm b) die Modulationstiefe und Diagramm c) die relative Lebensdauer der Quantenbeats.

rechte Rand des Diagramms dem Anfang des Molekulpulses entspricht. Es ist zu erkennen, dass nicht einer sondern drei Molekulpulse emittiert werden. Dies ist nahe genug am optimalen Fall um mit dieser Einstellung arbeiten zu können. Zu beachten ist, dass die in Abb. 5.7(b) und 5.7(c) dargestellten Messungen am Ende des Molekulpulses aufgrund der geringen Fluoreszenzintensität sehr ungenau werden.

Die Ergebnisse der Messungen lassen sich durch die Eigenschaften gepulster Überschallmolekülstrahlen erklären. Während der Expansion ins Vakuum bildet sich am Anfang der Molekulpulse eine Stoßfront. Da die Thermalisierung im Molekulpuls auf Stöße zwischen den Atomen und Molekülen beruht, ist sie für die Stoßfront weniger effizient und es kommt zusätzlich zu einem Aufheizen durch Stöße mit dem Hintergrundgas^[143,145,156]. Direkt hinter der Stoßfront liegen Moleküle und Puffergas wechselwirkungsfrei vor. Im Folgenden ist dieser Bereich gemeint, wenn vom Anfang des Molekulpulses gesprochen wird. Daran schließt sich ein Bereich an, in dem zunehmend Cluster vorkommen^[148,151,156]. Hierbei handelt es sich sowohl um Schwefelkohlenstoff-Cluster, als auch um Cluster aus Argon und Schwefelkohlenstoff. Diese Cluster verändern die Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff, insbesondere werden die Energieniveaus verschoben^[156]. Aufgrund der hohen Niveaudichte von Schwefelkohlenstoff ist es allerdings sehr wahrscheinlich bei unveränderter Wellenlänge auch Cluster anzuregen. In diesem Bereich nimmt zusätzlich die Stoßfrequenz zu^[143]. Die Pulse enden mit immer geringer werdender Dichte.

Diese Änderungen über den Molekulpuls lassen sich auch in der Modulationstiefe und relativen Lebensdauer der Quantenbeats wiederfinden. Die Modulationstiefe (das Verhältnis aus Modulations- und Fluoreszenzamplitude) ist zu Beginn der Pulse maximal. Hier kommen quasi nur ungestörte Schwefelkohlenstoffmoleküle vor. Beim vermessenen Übergang $P(J'=7 \leftarrow J''=8)$ bei $30899,9111 \text{ cm}^{-1}$ im 30901 cm^{-1} -Band) liegt die theoretisch erreichbare Modulationstiefe bei $0,118$ ^[21,67]. Dass diese nicht erreicht wird, liegt an der hohen Niveaudichte von Schwefelkohlenstoff. Neben dem vermessenen Übergang existiert noch mindestens ein weiteres Niveau, das ebenfalls angeregt wird ($P(J'=7 \leftarrow J''=8)$ bei $30899,9030 \text{ cm}^{-1}$ im $30900,5 \text{ cm}^{-1}$ -Band). Da dieses aber einen nicht messbaren Landé-Faktor besitzt, sind von ihm keine Modulationen sichtbar. Im Verlauf des Pulses kommt zu der Fluoreszenz dieses Niveaus noch die Fluoreszenz der Cluster hinzu, die die Modulationstiefe weiter reduziert. Die Frequenz der Modulation wird hiervon nicht beeinflusst, sie ist über den gesamten Verlauf der Pulse konstant.

Als relative Lebensdauer wird das Verhältnis aus der Lebensdauer der Quantenbeats und des Fluoreszenzzerfalls bezeichnet. Diese ist erwartungsgemäß im wechselwirkungsfreien Anfang des Molekulpulses maximal und nimmt im weiteren Verlauf ab. Dies ist auf Stöße zurück zu führen, die die kohärenten Super-

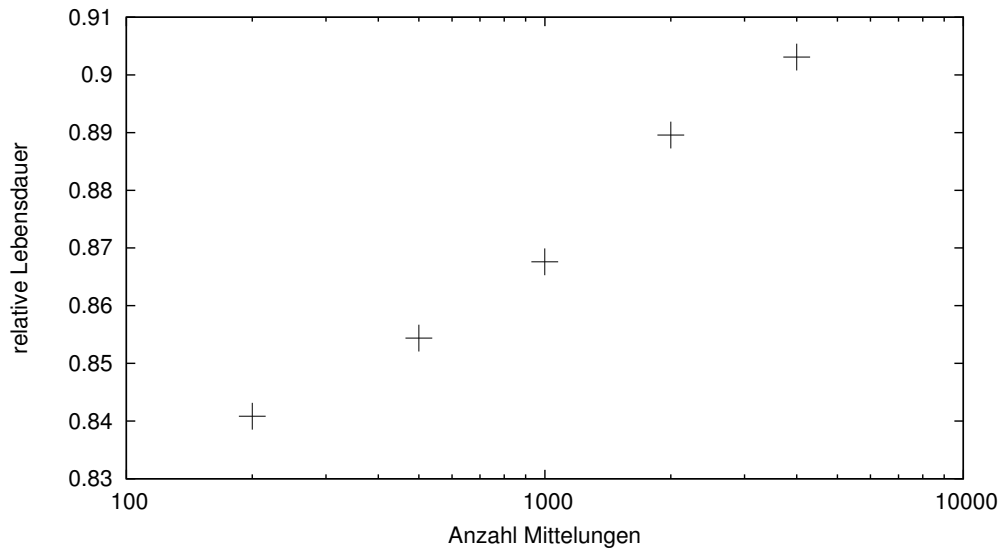


Abb. 5.8.: Das Diagramm zeigt die Änderung der relativen Lebensdauer, wenn die Anzahl der Mittelungen variiert wird. Mit zunehmender Anzahl der Mittelungen nimmt sie langsam zu, da das Signal-zu-Rausch Verhältnis besser wird, was dem zur Auswertung verwendeten Algorithmus ein besseres Ausgangssignal liefert.

positionen zerstören. Im Idealfall sollte die relative Lebensdauer am Anfang der Molekulpulse bei eins liegen, da die Moleküle hier keinerlei Wechselwirkungen eingehen. Dass dies nicht erreicht wird, liegt an einem numerischen Problem des Auswertungsalgorithmus. Mit schlechter werdendem Signal-zu-Rausch Verhältnis neigt dieser dazu, die Lebensdauer zu reduzieren. Da die Modulationstiefe in der Messung unter 10 % liegt, ist dies für die Lebensdauer der Quantenbeats ein stärkeres Problem, als für die Fluoreszenzintensität. Um im Experiment ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erreichen wird (je nach Übergang) über einige tausend Messungen gemittelt. Hierbei wird das Signal-zu-Rausch Verhältniss zunehmend besser. Trägt man nun die relative Lebensdauer über der Anzahl der Mittelungen auf, so nimmt diese mit der Anzahl der Mittelungen zu. Eine derartige Messung ist in Abb. 5.8 dargestellt. Bei dieser Messung wurde auf die Angabe von Messunsicherheiten verzichtet, da der aus der Kurvenanpassung abgeleiteten Fehler sehr stark von der Wahl der Startparameter abhängt. Im Bereich weniger Mittelungen liegt er zwischen 2 % und 10 %, die Ergebnisse der Kurvenanpassung sind aber sehr gut reproduzierbar, auch wenn die Startparameter stark variiert werden.

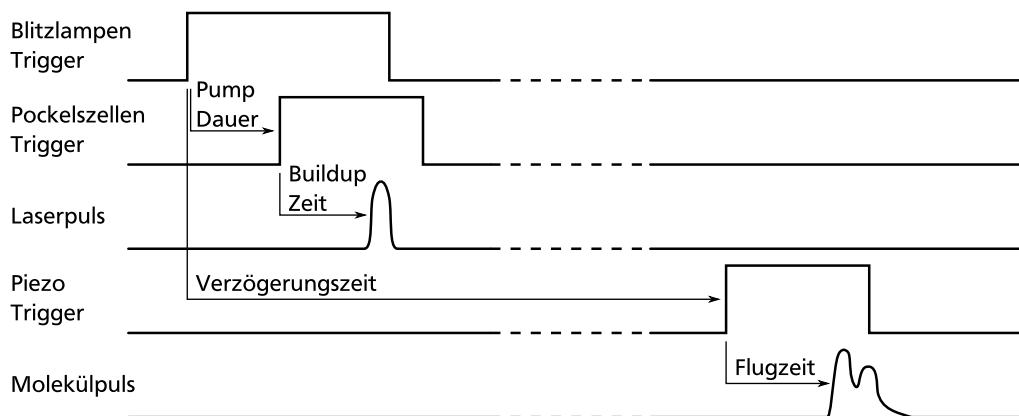


Abb. 5.9.: Das Diagramm zeigt den zeitlichen Ablauf des Experiments. Ausgangspunkt ist der Blitzlampen Trigger des Pumplasers. Zu beachten ist, dass ein Zyklus den Molekülpuls für den nächsten auslöst.

5.4 Timing

Für die Experimente müssen der Laser und die Molekülstrahlquelle synchronisiert werden. Da der Pumplaser die Repetitionsrate von 20 Hz vorgibt, wird dieser als Ausgangspunkt zur Steuerung des Experiments verwendet. Abb. 5.9 zeigt eine Darstellung des zeitlichen Ablaufs. Der mit 20 Hz ausgelöste Trigger der Blitzlampe wird als Ausgangspunkt verwendet. Mit ihm zusammen wird die Blitzlampe gezündet, nach einer definierten Pumpzeit löst die Pockelszelle aus. Der Pumpuls baut sich auf, deponiert Energie im Ti:Saphir Kristall, woraufhin sich der Laserpuls für das Experiment aufbaut. Dieser Laserpuls wird verwendet, um die Messungen zu starten, er definiert für diese den Zeitpunkt $t = 0$.

Bedauerlicherweise ist die Zeit zwischen dem Auslösen der Blitzlampe und dem Aufbau des Ti:Saphir Laserpulses zu gering, um mit dem Trigger der Blitzlampe den Molekülstrahlpuls rechtzeitig auszulösen. Daher wird dieser mit einer Verzögerung von knapp unter 50 ms ausgelöst, in einem Zyklus wird also der Molekülpuls für den nächsten Zyklus ausgelöst. Die hierdurch verursachten zeitlichen Schwankungen sind vernachlässigbar, da der 20 Hz Takt des Pumplasers sehr stabil ist. Messungen mit einem Frequenzzähler zeigten Schwankungen von deutlich unter 100 ns.



6 Spektroskopische Messungen

Schwefelkohlenstoff besitzt im Bereich des 10V-Bandes eine Vielzahl von Spektrallinien, die bereits in früheren Arbeiten untersucht und tabelliert wurden^[21,24,39]. Diese Spektrallinien weisen stark variierende Eigenschaften auf. Zu erklären sind diese durch die Spin-Orbit Kopplung des V^1B_2 Singulett-Zustands an den $B_2(^3A_2)$ Triplett-Zustand, der wiederum durch Spin-Orbit/vibratorisch und Spin-Orbit/Coriolis Wechselwirkungen an hoch angeregte Zustände des elektronischen Grundzustands koppelt^[24,36–39]. Die Kopplungsstärke zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen nimmt mit steigendem Magnetfeld zu, so dass Übergänge in Triplett-Zustände mit steigendem Magnetfeld stärker sichtbar werden^[38,98,157]. Für Experimente mit Zeeman-Quantenbeats, in denen versucht werden soll die kohärent angeregten Zustände zu manipulieren, ist es notwendig, die Eigenschaften der angeregten Niveaus mit möglichst hoher Genauigkeit zu kennen. Insbesondere sind hierbei folgende Punkte wichtig:

- Die Übergangsfrequenzen bzgl. des P- und R-Zweigs, um gezielt einzelne Niveaus anregen zu können,
- die relative Intensität der Linien, um durch die Auswahl geeigneter Übergänge ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erzielen
- und die Landé-Faktoren, um Übergänge auswählen zu können, in denen sich mit den später verfügbaren Magnetfeldstärken sinnvolle Aufspaltungen erzielen lassen.

Die Übergangsfrequenzen und relativen Intensitäten wurden in mehreren Arbeiten vermessen. Hervorzuheben sind hierbei die recht umfangreichen Werke von Brasen et al.^[39] und Bitto et al.^[24], die im Bereich des 10V-Bands nur zum Teil eine Überschneidung aufweisen. Daher ist anzunehmen, dass noch weitere, nicht tabellierte Niveaus existieren.

Bitto et al. haben die Niveaus von Schwefelkohlenstoff ($^{12}CS_2$ und $^{13}CS_2$) in einem Überschallmolekülstrahl vermessen^[24]. Die Anregung erfolgte mit einem gepulsten und fourier-transform-limitierten Farbstofflaser, die Detektion des Fluoreszenzlichts mit einem Photomultiplier. Die Genauigkeit der Messung der Übergangsfrequenz ist durch das verwendete Spektrometer zu $0,01\text{ cm}^{-1}$ gegeben. Für die Zuordnung der Rotationsquantenzahlen wurden mehrere Verfahren kombiniert. Die Übergangsenergien in ein und dasselbe angeregte Niveau im P- und

R-Zweig müssen sich um die sehr genau bekannte Energiedifferenz der Rotationszustände des Grundzustands^[152,158–160] unterscheiden. Des Weiteren müssen die Zustände unabhängig von der Anregung im P- oder R-Zweig identische Eigenschaften aufweisen. Schlussendlich wurde auch noch die relative Intensität der Linien für die Zuordnung verwendet, die sich aus der Besetzung des Grundzustands sowie den grob bekannten Übergangskoeffizienzen ergibt. Vermessen und ausgewertet wurden die Lebensdauer, der Landé-Faktor und im Fall von $^{13}\text{CS}_2$ die Hyperfeinstrukturaufspaltung. Die Landé-Faktoren wurden mit Zeeman-Quantenbeats vermessen, wobei das durch das maximale Magnetfeld vorgegebene Auflösungslimit bei 0,002 lag. Die Hyperfeinaufspaltung in $^{13}\text{CS}_2$ wurde ebenfalls durch Quantenbeatspektroskopie ermittelt.

Die Messungen von Brasen et al.^[39] sind eine Weiterführung der Arbeiten von Habib et al.^[36]. Es werden die Übergänge vom elektronischen Grundzustand in den $^1\text{B}_2$ Zustand mit einem schmalbandigen, durchstimbaren cw-Farbstofflaser vermessen, der zur Erzeugung der UV-Strahlung noch frequenzverdoppelt wird. Die Wellenlängenmessung erfolgt über ein Spektrometer, das unter Zuhilfenahme eines Michelson-Interferometers kalibriert wurde. Die Kalibration wurde über die Vermessung von Iod Spektrallinien bestätigt. Die absolute Genauigkeit der Wellenlänge liegt im Bereich von $0,0001\text{ cm}^{-1}$. Die Schwefelkohlenstoffmoleküle wurden sowohl in einem Überschallmolekülstrahl, als auch in einer Gaszelle vermessen. Die Messungen im Überschallmolekülstrahl ermöglichen eine präzise Vermessung der Übergänge, während die Messungen in der temperierbaren Gaszelle eine Unterscheidung zwischen kalten und heißen Bändern ermöglicht. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte nach der gleichen Methodik wie bei Bitto et al. Durch die höhere Auflösung und Empfindlichkeit ihrer Messung war es Brasen et al. möglich, die Niveaus im Bereich des 10V-Bandes in einzelne Bänder zu unterteilen. Die Messung der Landé-Faktoren erfolgte durch das Anlegen eines Magnetfeldes im kGs-Bereich und die Messung der Aufspaltung durch Durchstimmen des Lasers. Dieses Verfahren ermöglicht es nur, relativ große g-Faktoren zu bestimmen, so dass Brasen et al. für die Mehrzahl der Linien keine Werte angeben konnten. Die Messergebnisse dieser Messungen^[36,39] sind in einem PAPS-Dokument^[161] zusammengefasst.

Zur Vervollständigung der Messdaten für die Landé-Faktoren wurden die von Bitto et al. und Brasen et al. tabellierten Übergänge angeregt und wie unten beschrieben (siehe Kap. 6.1) vermessen. Nach bisher nicht tabellierten Übergängen wurde nicht gesucht, da nicht zu erwarten ist, dass in den vorherigen Arbeiten starke Übergangslinien übersehen wurden. Schwache Übergangslinien sind für die geplanten Experimente uninteressant und stören die Messungen auch dann nur in vernachlässigbarem Rahmen, wenn sie zusätzlich zu einem starken Übergang angeregt werden. Bei einer Zuordnung der von Bitto et al. vermessenen Linien zu der ausführlicheren und in einzelne Bänder eingeteilten Messung von Brasen et

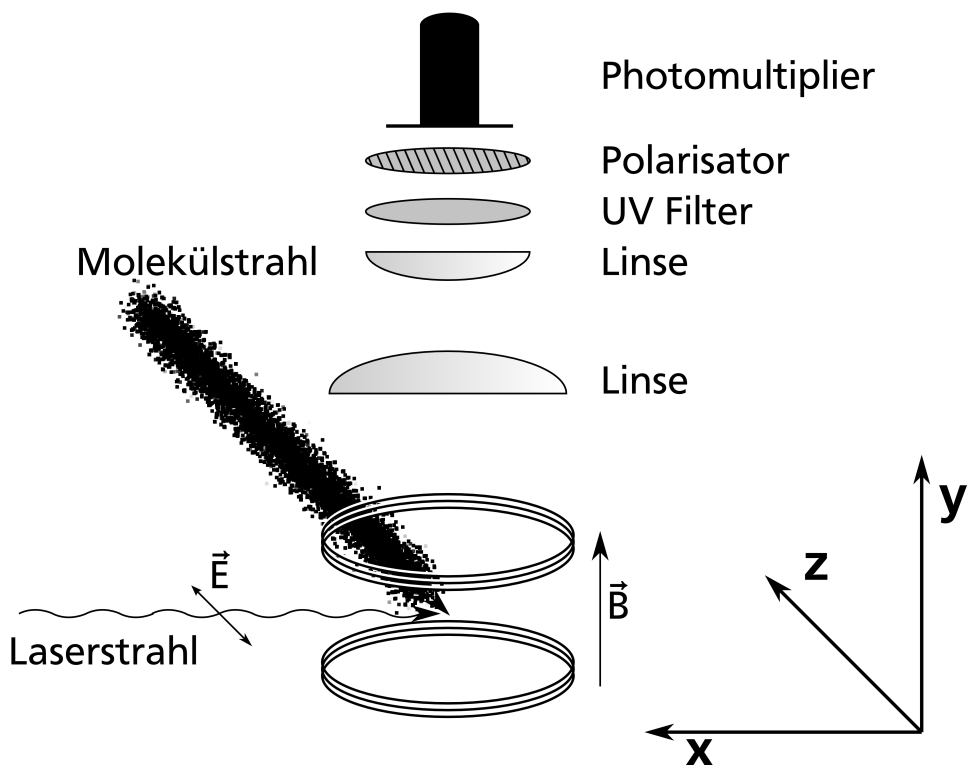


Abb. 6.1.: Das Diagramm zeigt schematisch den Messaufbau der zur Vermessung der Energieniveaus verwendet wurde.

al. fiel auf, dass sich einige der nur von Bitto et al. vermessenen Linien ebenfalls zu einem Band zusammenfassen lassen, wenn man als Ursprung des Bandes $\tilde{\nu}_0 \simeq 30900 \text{ cm}^{-1}$ und eine Rotationskonstante von $B_v \simeq 0,1100 \text{ cm}^{-1}$ annimmt. Dieses Band wird im weiteren als Bitto Alpha Band bezeichnet.

6.1 Messverfahren

Bei vielen Spektrallinien ist der Landé-Faktor nicht bekannt, da er sehr klein ist. Um gegenüber früheren Messungen eine größere Anzahl an Linien vermessen zu können, werden starke, homogene Magnetfelder benötigt. Zur Maximierung der Beatfrequenzen werden $\Delta M = 2$ Kohärenzen angeregt, indem das Magnetfeld in Richtung des Detektors und die Polarisation des Lasers in Richtung des Molekülstrahls gewählt wird. Abb. 6.1 zeigt schematisch den verwendeten Messaufbau. Jede Messung wird zwei mal mit orthogonalen Ausrichtungen des Polarisators durchgeführt. Da sich die Phase der Quantenbeats hierbei um π verschiebt, ist in der Differenz der beiden Messungen der inkohärente Anteil des Zerfalls elimi-

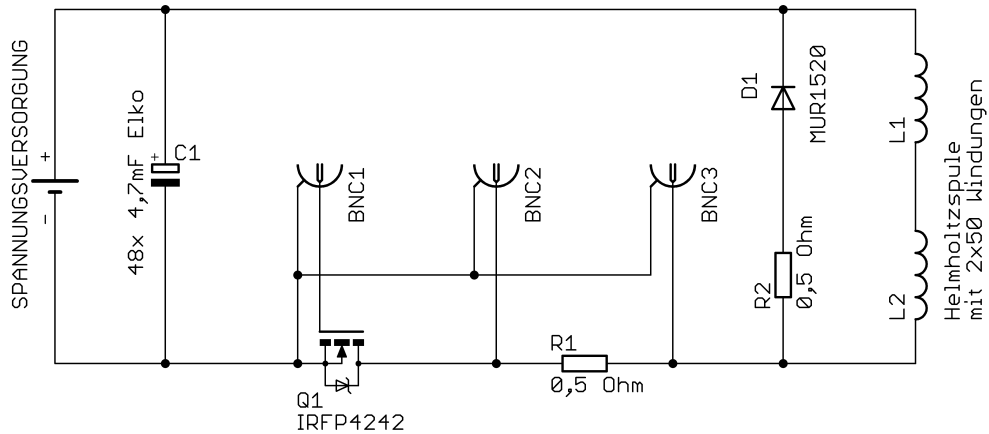


Abb. 6.2.: Das Diagramm zeigt die für die Erzeugung der Magnetfelder verwendete Schaltung.

niert und das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Quantenbeats verbessert sich um einen Faktor $\sqrt{2}$. Das Ausgangssignal des Photomultipliers wird mit einem digitalen Speicheroszilloskop¹ aufgenommen und mit diesem je nach Stärke der zu vermessenden Linien über bis zu 5000 Messungen gemittelt.

Homogene Magnetfelder lassen sich am einfachsten durch die Verwendung einer Helmholtzspule erreichen. Das Magnetfeld in ihrem Zentrum ist

$$B(0) = \mu_0 \frac{8 \cdot I \cdot N}{\sqrt{125} \cdot R}, \quad (6.1)$$

wobei N die Windungszahl pro Einzelspule, R der Spulenradius und I der Strom durch die Spule ist^[162]. Die Spule muss also klein sein, viele Windungen haben und von einem hohen Strom durchflossen werden. Aufgrund der Geschwindigkeit der Moleküle und dem Sichtwinkel des Detektorsystems lässt sich die Spule nicht beliebig verkleinern, da es sonst zu deutlichen Abschattung kommt. Auch die Anzahl der Windungen lässt sich nicht beliebig erhöhen, da auch sie die Spule vergrößert und mit zunehmender Windungszahl sowohl der elektrische Widerstand, als auch die Induktivität steigen. Aus diesen Überlegungen heraus wurde eine Spule mit 2x50 Windungen und einem Radius von etwa 12 mm verwendet. Die bisher empfindlichsten Messungen sind die von Bitto et al.^[24] und Ocho et al.^[21], deren Auflösungslimit bei etwa 0,001 lag. Um dies um eine Größenordnung zu verbessern, wird unter der Annahme, dass eine Beatfrequenz von 150 kHz für eine genaue Messung ausreicht, nach

$$\Delta E = h\nu = \Delta m \mu_B g_J B \quad (6.2)$$

¹ Tektronix Inc., TDS 5034B

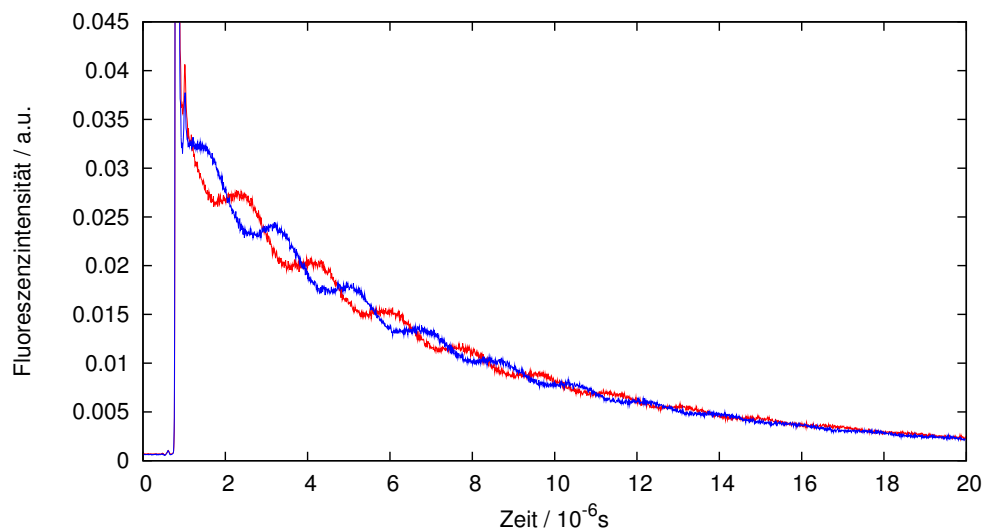
eine Magnetfeld von mindestens 350 Gs benötigt. Nach Gl. 6.1 entspricht dies einem Strom durch die Helmholtzspule von etwa 10 A. Die dabei entstehende Verlustleistung lässt sich im Vakuum nicht kühlen. Aus diesem Grund wird das Magnetfeld nicht konstant gehalten, sondern für jede Einzelmessung ein und direkt danach wieder ausgeschaltet. Abb. 6.2 zeigt schematisch die verwendete Schaltung. Der MosFET Q1 dient als Schalter, der nur für die Messung geschlossen wird. Der Vorwiderstand R1 begrenzt den Stromfluss und dient gleichzeitig zur Messung des Stroms, die Kondensatoren werden als Ladungsspeicher verwendet. Die Freilaufdiode und ihr Vorwiderstand sorgen für einen schnellen Abbau des Magnetfeldes. Da Helmholtzspule und Messwiderstand als Tiefpassfilter wirken, ist es notwendig, den Aufbau des Magnetfeldes etwa 0,5 ms vor der Messung zu starten um während der Messung ein maximales und konstantes Magnetfeld zur Verfügung zu haben.

Um präzise messen zu können, muss die Charakteristik der Spule vermessen werden, interessant sind insbesondere die Homogenität des Magnetfeldes und das Magnetfeld pro Volt Spannungsabfall am Messwiderstand. Zu diesem Zweck wurde das Magnetfeld konstant eingeschaltet und mit einer Hallsonde² vermessen. Durch die Messung bei mehreren Stromstärken und der Berücksichtigung sowohl der Messunsicherheit des Spannungsabfalls über dem Messwiderstand, als auch der Genauigkeit der Messung der Hallsonde ergibt sich eine magnetische Feldstärke von $4,696 \pm 0,014 \frac{\text{mT}}{\text{V}}$. Ein Verschieben der Hallsonde im Inneren der Helmholtzspule zeigt keine messbare Variation, was Inhomogenitäten von weniger als 0,1 % entspricht. Das Magnetfeld ist also in guter Näherung homogen.

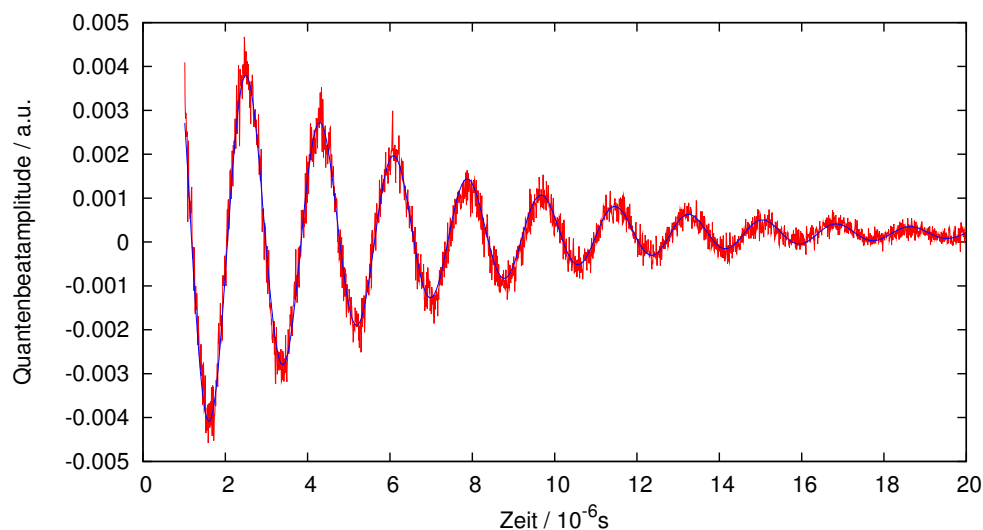
6.2 Messdatenauswertung

Zur Auswertung der Messung wird wie oben erwähnt zunächst die Differenz der beiden Messungen mit orthogonaler Ausrichtung des Polarisators gebildet. Da die hohe Intensität des Laserpulses den Photomultiplier evtl. kurzfristig sättigt und das Ausgangssignal somit nicht mehr linear zur einfallenden Intensität ist, wird die erste Mikrosekunde nach dem Laserpuls aus der Messung herausgeschnitten und für die weitere Auswertung ignoriert. Bei sehr kurzlebigen Energieniveaus wird das Messsignal ggf. auch am Ende gekürzt, falls die Fluoreszenzintensität vor dem Ende des Messfensters auf Rauschniveau fällt. In diesem Fall beinhaltet das Messsignal dort keine Information mehr, sondern stört nur noch die weitere Auswertung.

² Digitales Teslameter FM210 mit Transversalhallsonde, Projekt Elektronik Mess- und Regeltechnik GmbH



(a) Messungen



(b) Ausschnitt und Kurvenanpassung

Abb. 6.3.: Diagramm a) zeigt die beiden Messungen mit orthogonaler Ausrichtung des Polarisators, zwischen denen die Phasenverschiebung um π deutlich zu erkennen ist. Diagramm b) zeigt die Differenz der beiden Messungen, sowie die an die Messdaten angepasste gedämpfte Oszillation. Hierbei wird nur der Teil des Messsignals betrachtet, der zeitlich nach der Anregung der Moleküle durch den Laser liegt. Die hier dargestellte Messung wurde bei dem Übergang $P(J'=15 \leftarrow J''=16)$ aus dem $30905,9 \text{ cm}^{-1}$ -Band bei $30902,5440 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt.

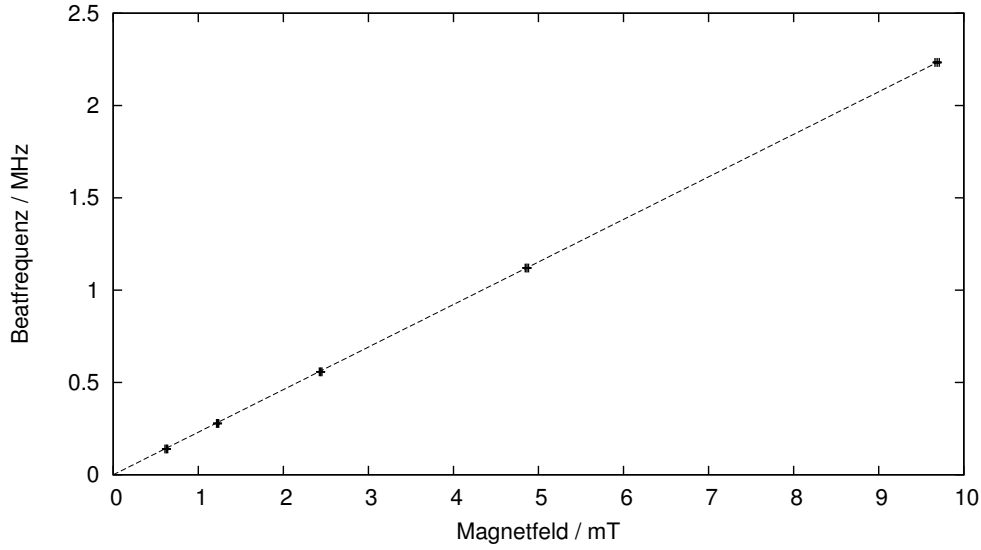


Abb. 6.4.: Das Diagramm zeigt bei dem Übergang $P(J'=15 \leftarrow J''=16)$ aus dem $30905,9 \text{ cm}^{-1}$ -Band bei $30902,5440 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessene Beatfrequenzen. Des weiteren ist eine Ausgleichsgrade dargestellt, deren Steigung proportional zum Landé-Faktor ist.

Um die Frequenzen der Quantenbeats zu bestimmen, wird nun eine Funktion der Form

$$f(t) = a + \sum_n b_n \sin(c_n t + d_n) \exp(-\gamma_n t) \quad (6.3)$$

mit einem Levenberg-Marquardt Algorithmus an die Messdaten angepasst. Die Summe ist nötig, da es vorkommen kann, dass mehrere verschiedene Niveaus angeregt werden, die jeweils unterschiedliche Beatfrequenzen und Lebensdauern aufweisen. Ein Beispiel für eine Messung ist in Abb. 6.3 dargestellt, wobei aus Übersichtsgründen eine Messung gewählt wurde, bei der nur eine Beatfrequenz sichtbar ist.

Jeder Übergang wird bei mehreren verschiedenen Magnetfeldern vermessen und der Landé-Faktor durch einen Fit an die Funktion

$$\nu = \frac{\Delta m \mu_B g_J}{h} B. \quad (6.4)$$

bestimmt, wobei Δm hier gleich Zwei ist. Für die Beispielmessung ist dies in Abb. 6.4 dargestellt. Ein Vergleich der gemessenen g-Faktoren, die bei den Wellenlängen eines Energieniveaus im P- und R-Zweig gemessen wurden, ermöglicht eine eindeutige Zuordnung, auch wenn mehrere Energieniveaus angeregt wurden. Die für die Anregung über den P- und R-Zweig gefunden g-Faktoren werden gemittelt und dann dem Energieniveau zugeordnet.

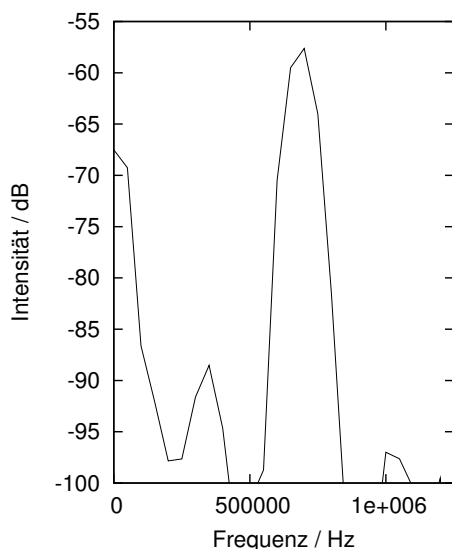
Es gibt mehrere Faktoren, die die Genauigkeit der Messung beeinträchtigen. Die Landé-Faktoren werden durch eine Kurvenanpassung bestimmt, die über die Kovarianzmatrix eine Fehlerabschätzung liefert. Das Gleiche gilt für die Bestimmung der Beatfrequenzen. Die Kalibration des Magnetfeldes mit der Hallsonde ist durch die Messgenauigkeit der Hallsonde von 0,15 Gs begrenzt und die Messung des Stroms durch die Spulen wird durch Rauschen beeinflusst. Da für die Bestimmung eines Landé-Faktors mehrere Einzelmessungen von Beatfrequenzen und Strömen durch die Helmholtzspulen beteiligt sind, werden die Unsicherheiten in diesen Größen gemittelt. Diese Unsicherheiten werden durch

$$\frac{\Delta g}{g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta g_{Fit}}{g_{Fit}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B/I}{B/I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2} \quad (6.5)$$

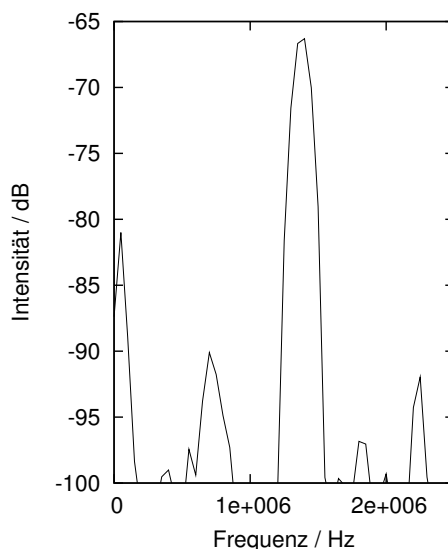
zu einer Gesamtunsicherheit kombiniert. Da der g-Faktor eines Niveaus sowohl im P- als auch R-Zweig bestimmt wird, wird die Messunsicherheit dieser mittels

$$\Delta g = \frac{\Delta g_1 + \Delta g_2}{2} + \frac{|g_1 - g_2|}{2} \quad (6.6)$$

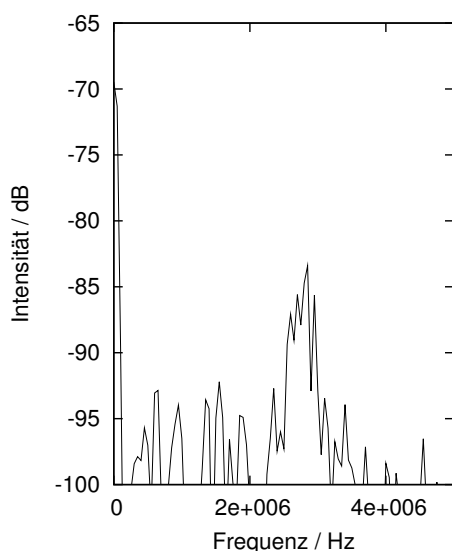
kombiniert. Der letzte Term wurde eingeführt, um etwaige systematische Messfehler, z.B. durch äußere Einflüsse, in einer der Einzelmessungen zu berücksichtigen. Er war in allen Fällen deutlich kleiner als die Unsicherheiten der Einzelmessungen. Um die Wahrscheinlichkeit zu reduzieren, dass ein systematischer Fehler beide Einzelmessungen beeinträchtigt, wurden die zu einem Energieniveau gehörigen Übergänge im P- und R-Zweig immer an verschiedenen Tagen gemessen. Die einzelnen Anteile in der Messunsicherheit unterscheiden sich deutlich in ihrer Größe. Die Kalibrationsunsicherheit wird durch die Messungenauigkeit der Hallsonde bestimmt und beträgt etwa 0,2 %. Die Messunsicherheit des Stroms durch die Helmholtzspule wird durch Rauschen dominiert. Im Bereich kleiner Ströme bzw. einem Magnetfeld von wenigen Gauß liegt sie bei etwa 1 %, während sie im Bereich hoher Ströme und starker Magnetfelder auf etwa 0,2 % sinkt. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Beatfrequenzen hängt von vielen Faktoren ab; hauptsächlich von der Intensität des Übergangs und von der Anzahl der gleichzeitig angeregten Übergänge und sichtbaren Beatfrequenzen. Je höher die Anzahl der angeregten Übergänge, desto größer wird auch die Unsicherheit in der Bestimmung der Einzelfrequenzen. Die Unsicherheit in der Bestimmung des Landé-Faktors selbst ist im Vergleich zu den übrigen Unsicherheiten vernachlässigbar klein. Sie wird nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.



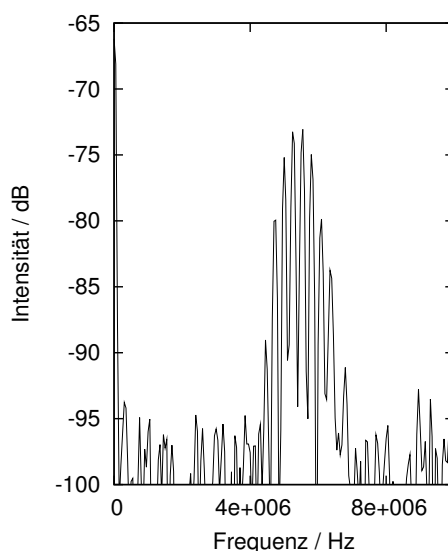
(a) 48 Gs



(b) 96 Gs



(c) 192 Gs



(d) 384 Gs

Abb. 6.5.: Die Diagramme zeigen die Fouriertransformation der Messungen der Beatfrequenzen des $R(J'=5)$ Übergangs bei $30903,7271 \text{ cm}^{-1}$ für verschiedene Magnetfelder. Der Übergang gehört zu dem Band, dessen Ursprung bei $30902,5 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

6.3 Ergebnisse der Messung

Die Ergebnisse der Messungen der Landé-Faktoren sind in den Tabellen 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 und 6.7 zusammengefasst und mit den Messungen von Bitto et al.^[24] bzw. Brasen et al.^[39] verglichen. Im Vergleich mit den Messungen von

Bitto et al. zeigt sich eine gute Übereinstimmung (vgl. Tab. 6.1). Die Messwerte für die Landé-Faktoren stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein, wobei für die Messgenauigkeit der Messung von Bitto et al. ± 1 in der letzten Stelle angenommen wird, da dies als Auflösung der Messung angegeben wird. Allerdings war es möglich, die Messgenauigkeit zu erhöhen und Landé-Faktoren für alle Niveaus zu bestimmen. Verglichen mit den Messungen von Brasen et al. (siehe Tab. 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6) ergeben sich einige Abweichungen. Für die Niveaus, für die Brasen et al. einen Wert für den Landé-Faktor angeben, ist dieser in etwa um einen Faktor 1,5 höher als bei den hier vorgestellten Messungen. Brasen et al. geben die Landé-Faktoren zwar nur auf zwei Nachkommastellen an, so dass sich die Abweichung in den meisten Fällen erklären lässt, wenn man einen Fehler von 0,01 annimmt, dennoch ist es unwahrscheinlich, dass die Messfehler bei Brasen et al. alle zu zu großen Messwerten führen. Wahrscheinlicher ist es, dass die Abweichung durch Unterschiede in der Messung zu erklären sind. Brasen et al. messen bei deutlich stärkeren Magnetfeldern.

Die Landé-Faktoren im 10V-Band werden im Wesentlichen durch die Kopplung des V^1B_2 Singulett- an den $B_2(^3A_2)$ Triplett-Zustand bestimmt. Ohne diese Kopplung wären deutlich geringere Werte zu erwarten^[22,24]. Die Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand wird bei steigendem Magnetfeld stärker, wodurch eine Erhöhung des Landé-Faktors plausibel ist^[37,38]. Ein derartiger Effekt wurde teilweise auch in den Experimenten beobachtet, wenn die Beatfrequenzen bei steigendem Magnetfeld aufhörten, linear mit dem Magnetfeld zu steigen. Hierbei wurden sowohl Abweichungen nach oben als auch nach unten beobachtet. Bei der Auswertung dieser Linien wurden nur Datenpunkte berücksichtigt, für die ein linearer Zusammenhang zwischen Beatfrequenz und Magnetfeld beobachtet werden konnte.

Während der Messungen traten noch einige weitere Besonderheiten auf: Am auffälligsten war, dass viele der vermessenen Linien bei steigendem Magnetfeld aufspalten. Die Niveaus, bei denen dies auftrat, sind in den Tab. 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 und 6.7 in der Spalte *LS* markiert. Ein x steht hierbei für eine Aufspaltung der Linie im Quantenbeatspektrum, ein m für eine mögliche Aufspaltung, wenn die Aufspaltung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, die Messdaten aber darauf hinweisen, dass die Linie aufspaltet. Ein Beispiel für die Aufspaltung eines Übergangs ist in Abb. 6.5 dargestellt. Zu sehen ist der $R(J=5)$ Übergang bei $30903,7271 \text{ cm}^{-1}$ aus dem $30902,5 \text{ cm}^{-1}$ -Band bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Skalierung der x-Achse ist hierbei genau wie das angelegte Magnetfeld von Diagramm zu Diagramm um den Faktor 2 verändert. Die Messungen bei 48 Gs und 96 Gs verhalten sich wie erwartet. Bei 384 Gs ist der einzelne Frequenzpeak in 9 Peaks aufgespalten, bei 192 Gs sind die verschiedenen Peaks nur schwach oberhalb des Rauschlevels zu erkennen, da die Schwebung der einzelnen Frequenzen das Messsignal sehr schnell auf das Rauschlevel reduziert. Bevor die

Schwingungsamplitude wieder ansteigt, ist aber die Fluoreszenzintensität bereits auf das Rauschniveau abgesunken. Da $\Delta M = 2$ Kohärenzen beobachtet werden, gibt es bei einem $J' = 5$ Niveau 9 Paare von magnetischen Unterzuständen, die kohärent angeregt werden. Diese 9 Paare von Unterzuständen erzeugen die 9 beobachteten Beatfrequenzen, wenn der Abstand der Niveaus ungleich wird.

Zu erklären ist diese Aufspaltung durch die komplizierte Energiestruktur von Schwefelkohlenstoff, bei der starke Kopplungen zwischen den verschiedenen angeregten Zuständen auftreten. Der V^1B_2 Singulett-Zustand weist von sich aus nur einen verschwindend geringen Landé-Faktor auf^[22,24], der aber durch die Kopplung an Triplett-Zustände (zum Teil deutlich) erhöht wird. Bitto et al. beschreiben die Zustände im 10V-Band als Linearkombination des $^1B_2(^1\Delta_u)$ Singulett-Zustand und dunklen Hintergrundzuständen:

$$|n\rangle = c_{sn}|s\rangle + \sum_l c_{ln}|l\rangle, \quad (6.7)$$

wobei n den untersuchten Zustand, s den Singulett-Zustand und l die Hintergrundzustände bezeichnet^[24]. Hieraus leiten sie unter anderem den Landé-Faktor aus den einzelnen Faktoren der an der Linearkombination beteiligten Niveaus ab:

$$g_n = |c_{sn}|^2 g_s + \sum_l |c_{ln}|^2 g_l. \quad (6.8)$$

Eine Reihe von Untersuchungen konnten zeigen, dass es sich bei diesen Hintergrundzuständen im Wesentlichen um Triplett-Zustände handelt^[24,36–39]. Die Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen wird mit steigendem Magnetfeld stärker, was Habib et al. durch die mit dem Magnetfeld steigende Übergangswahrscheinlichkeit in Triplett-Zustände im Bereich des V-Bands zeigen konnten^[37]. Ebenfalls im V-Band konnten Weyh et al. eine starke Variation der Lebensdauer der Zustände mit dem Magnetfeld zeigen, was sie ebenfalls auf die Kopplung an die Hintergrundzustände erklären konnten^[38]. Kato et al. untersuchten schließlich die Zeeman-Aufspaltung im $^3A_2(^3\Delta_u)$ Triplett-Zustand^[98]. Sie konnten zeigen, dass die Zeeman-Aufspaltung in diesem Zustand einer Funktion der Form

$$\Delta E \approx \frac{a + b \cdot M}{c - d \cdot M} \quad (6.9)$$

gehört und dieses durch Messungen im 9U-Band bestätigen. Kombiniert man diese Effekte, erscheint es als durchaus wahrscheinlich, dass die Beatfrequenzen im Quantenbeatspektrum bei einigen Zuständen mit steigendem Magnetfeld aufspalten, da ihre Kopplung an Triplett-Zustände mit asymmetrischer Aufspaltung stärker wird. Da jeder Zustand individuell an andere Zustände koppelt, muss eine derartige Kopplung nicht bei jedem Zustand gegeben sein. Des Weiteren sind

Beatfrequenzen von mehr als 20 MHz im Experiment nicht mehr auflösbar, sodass eine etwaige Linienaufspaltung in diesem Bereich nicht mehr gemessen werden konnte.

Eine weitere Beobachtung während der Messungen war die sehr große Zahl an Übergängen, die nicht tabelliert sind^[24,39]. Obwohl nicht nach unbekannten Übergängen gesucht und die Messungen auf die Anregungsfrequenzen der bekannten Übergänge beschränkt wurden, konnten Quantenbeats von sehr vielen unbekannten Übergängen beobachtet werden. Es konnten keine Paare gleicher Landé-Faktoren gefunden werden, wie sie bei Anregung des selben Niveaus über den P-, R- bzw. Q-Zweig auftreten müssen. Da auch die spektrale Auflösung der Messungen relativ gering ist, wird auf eine Tabellierung dieser Übergänge verzichtet. Sie können aber die weiteren Messungen zur Manipulation der kohärenten Superpositionen stören, da sie gleichzeitig mit anderen Niveaus angeregt werden. Für weitere Experimente mit Zeeman-Quantenbeats muss also nach Niveaus gesucht werden, die einen hohen Landé-Faktor aufweisen und möglichst isoliert liegen. Daher bieten sich die $J'=7$ -Niveaus aus dem $30901,0\text{ cm}^{-1}$ -Band an, unabhängig davon, ob sie über den P- oder R-Zweig angeregt werden. Auch bei diesen Übergangsfrequenzen konnten mehrere Beatfrequenzen gemessen werden, jedoch haben die anderen angeregten Niveaus einen um mindestens zwei Größenordnungen kleiner Landé-Faktor und auch ihre relative Intensität ist um einen ähnlichen Faktor kleiner. Dies lässt sich sowohl aus der Amplitude der Beats im Fourierspektrum ablesen, als auch an der für die $J'=7$ -Niveaus erreichten Modulationstiefe, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der theoretisch zu erwartenden Modulationstiefe übereinstimmt^[21].

Um bei den Messungen zur Manipulation von kohärenten Superpositionen Messsignale zu erhalten, bei denen die Ergebnisse mit bloßem Auge erkannt werden können, sind Zustände mit $J'=1$ für diese Experimente vorzuziehen. Für Zustände mit einer größeren Drehimpulsquantenzahl ergeben sich mehrere Beatfrequenzen, die schwieriger zu interpretieren sind. Aus den Messungen ergab sich auch ein guter Kandidat für die Messung von Stark-Quantenbeats. Es handelt sich um den Übergang $R(J'=1 \leftarrow J''=0)$ -Übergang bei $30895,4122\text{ cm}^{-1}$ aus dem $30895,2\text{ cm}^{-1}$ -Band. Für diesen Übergang konnte nur eine Beatfrequenz gemessen werden und die mit Zeeman-Quantenbeats erreichte Modulationstiefe entspricht der theoretisch zu erwartenden^[21], was bei allen anderen Übergängen in ein $J'=1$ -Niveau nicht erreicht werden konnte. In späteren Experimenten zeigte sich für dieses Niveau auch eine nutzbare Stark-Aufspaltung (siehe Kap. 7.2).

J'	P($J'+1$)		R($J'-1$)		Messungen H.Bitto		Diese Messung		LS
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	$\gamma / 10^5 \text{s}^{-1}$	g_{Bitto}	g	Δg	
1	30899,67	0,08	30900,33	0,03	0,78	<0,001	0,00460	0,00049	x
	30900,10	0,54	30900,75	0,16	4,2	<0,001	0,000519	0,000017	
	30900,64	0,26	30901,29	0,10	1,4	0,002	0,001028	0,000011	
	30902,10	0,24	30902,75	0,10	1,2	0,005	0,00484	0,00012	
	30905,42	0,12	30906,07	0,05	0,95	-	0,01265	0,00023	
3	30899,09	0,16	30900,62	0,11	0,75	-	0,00311	0,00018	x
	30899,19	0,12	30900,72	0,09	0,6	-	0,00134	0,00018	x
	30899,83	0,73	30901,35	0,51	2,5	<0,001	0,000601	0,000003	
	30900,24	0,75	30901,77	0,46	2,5	0,002	0,001879	0,000014	x
	30901,68	0,33	30903,21	0,29	1,4	0,002	0,002407	0,000015	x
	30904,97	0,19	30906,49	0,20	0,9	0,022	0,02184	0,00018	x
5	30898,71	0,16	30901,12	0,14	0,68	-	0,00317	0,00038	
	30899,50	0,17	30901,91	0,14	0,75	0,002	0,001608	0,000021	x
	30899,95	1,00	30902,35	0,94	3,5	0,005	0,004039	0,000024	x
	30901,25	0,17	30903,66	0,13	0,65	0,011	0,011341	0,000065	m
	30901,31	0,36	30903,72	0,31	1,2	0,005	0,005129	0,000027	x
	30904,47	0,20	30906,87	0,17	1,1	0,012	0,012238	0,000098	
7	30898,97	0,15	30902,24	0,12	0,66	-	0,000534	0,000046	x
	30899,72	0,76	30902,99	0,80	2,7	0,014	0,01365	0,00035	x
	30899,90	0,51	30903,17	0,57	2,1	0,025	0,02447	0,00019	
	30900,87	0,18	30904,14	0,14	0,93	0,041	0,03992	0,00077	x
	30900,92	0,13	30904,19	0,13	1,0	-	0,00507	0,00031	x
	30900,93	0,40	30904,21	0,46	1,5	0,005	0,00519	0,00033	x
	30905,78	0,04	30909,06	0,03	1,0	-	0,00498	0,00024	
9	30893,96	0,31	30898,12	0,44	1,5	-	0,01075	0,00056	x
	30899,64	0,12	30903,80	0,11	0,71	-	0,0425	0,0011	m
	30899,70	0,35	30903,84	0,37	1,5	-	0,00888	0,00020	x
	30900,77	0,56	30904,92	0,66	2,0	0,006	0,00630	0,00011	x
	30901,13	0,30	30905,27	0,25	1,1	-	0,0181	0,0028	x
	30903,52	0,38	30907,65	0,46	1,5	-	0,008335	0,000091	x

Tab. 6.1.: In dieser Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Bitto et al. verglichen^[24].

30895,2 cm⁻¹-Band: Übergang von (00⁰0) $\tilde{\nu}_0 = 30895,1680 \text{ cm}^{-1}$ $B_v = 0,1134 \text{ cm}^{-1}$

J'	P($J' \leftarrow J''=J'+1$)			R($J' \leftarrow J''=J'-1$)			Diese Messung		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	g	Δg	LS
1	30894,7582	34		30895,4122	25		0,007538	0,000080	
3	30894,3351	46		30895,8635	52		0,009505	0,000073	x
5	30893,9782	33	0,03	30896,3804	40	0,03	0,020424	0,000073	x
7	30893,3320	11	0,04	30896,6044	21	0,04	0,02547	0,00029	x
9	30893,1221	15		30897,2697	17		0,007344	0,000019	
11	30893,1165	18		30898,1356	34		0,00589	0,00013	x
13	30892,8962	6		30898,7906	14		0,01434	0,00016	x
13	30892,8170	7	n	30898,7040	11	n			

Tab. 6.2.: In dieser Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Brasen et al. für das Band bei 30895,2 cm⁻¹ verglichen^[39].

30900,5 cm⁻¹-Band: Übergang von (00⁰0) $\tilde{\nu}_0 = 30900,5291 \text{ cm}^{-1}$ $B_v = 0,1243 \text{ cm}^{-1}$

J'	P($J' \leftarrow J''=J'+1$)			R($J' \leftarrow J''=J'-1$)			Diese Messung		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	g	Δg	LS
1	30900,1151	36		30900,7898	27		0,000519	0,000017	
3	30899,8463	25		30901,3763	29		0,000601	0,000003	
3	30900,2420	27	n	30901,7740	31	n			
5	30899,9592	37		30902,3569	49		0,004039	0,000024	x
7	30899,7363	17	0,02	30903,0113	23	0,02	0,013652	0,00035	x
7	30899,9030	10	n	30903,1790	13	n			
9	30899,7138	7	0,01	30903,8602	7	0,01	0,00888	0,00020	x

Tab. 6.3.: In dieser Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Brasen et al. für das Band bei 30900,5 cm⁻¹ verglichen^[39].

30901,0 cm⁻¹-Band: Übergang von (00⁰0) $\tilde{\nu}_0 = 30901,0371 \text{ cm}^{-1}$ $B_v = 0,1201 \text{ cm}^{-1}$

J'	P($J' \leftarrow J''=J'+1$)			R($J' \leftarrow J''=J'-1$)			Diese Messung		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	g	Δg	LS
1	30900,6512	18		30901,3084	17		0,001028	0,000011	
3	30900,2574	40		30901,7881	71		0,001879	0,000014	x
5	30900,2573	40	0,10	30902,6551	14	0,10	0,05674	0,00090	
7	30899,9111	56	0,04	30903,1867	72	0,04	0,02447	0,00019	

Tab. 6.4.: In dieser Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Brasen et al. für das Band bei 30901,0 cm⁻¹ verglichen^[39].

30902,5 cm⁻¹-Band: Übergang von (00⁰0) $\tilde{\nu}_0 = 30902,5265 \text{ cm}^{-1}$ $B_v = 0,1118 \text{ cm}^{-1}$

J'	P($J' \leftarrow J''=J'+1$)			R($J' \leftarrow J''=J'-1$)			Diese Messung		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	g	Δg	LS
1	30902,1130	6		30902,7679	5		0,00484	0,00012	
3	30901,7022	9		30903,2285	12		0,002407	0,000015	x
5	30901,3289	8		30903,7271	9		0,005129	0,000027	x
7	30900,9425	7		30904,2288	11		0,00519	0,00033	x

Tab. 6.5.: In dieser Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Brasen et al. für das Band bei 30902,5 cm⁻¹ verglichen^[39].

30905,9 cm⁻¹-Band: Übergang von (00⁰0) $\tilde{\nu}_0 = 30905,9058 \text{ cm}^{-1}$ $B_v = 0,1048 \text{ cm}^{-1}$

J'	P($J' \leftarrow J''=J'+1$)			R($J' \leftarrow J''=J'-1$)			Diese Messung		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	g	Δg	LS
1	30905,4354	12		30906,0896	7		0,01265	0,00023	
3	30904,9825	12		30906,5146	16		0,02184	0,00018	x
5	30904,4861	22		30906,8868	24		0,012238	0,000098	
7	30903,9994	44		30907,2734	40		0,007681	0,000043	
9	30903,5273	61		30907,6787	68		0,008335	0,000091	x
11	30903,0661	61	0,02	30908,0890	83	0,02	0,011224	0,000069	
13	30902,7178	71		30908,6114	67		0,004743	0,000024	x
15	30902,5440	33	0,01	30909,3111	39	0,01	0,008202	0,000060	
17	30902,5970	32		30910,2369	21		0,000112	0,000022	

Tab. 6.6.: In dieser Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Brasen et al. für das Band bei 30905,9 cm⁻¹ verglichen^[39].

Bitto Alpha Band: Übergang von (00⁰0) $\tilde{\nu}_0 \simeq 30900 \text{ cm}^{-1}$ $B_v \simeq 0,1100 \text{ cm}^{-1}$

J'	P($J' \leftarrow J''=J'+1$)			R($J' \leftarrow J''=J'-1$)			Diese Messung		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}		$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	g_J	g	Δg	LS
1	30899,67	0,08		30900,33	0,03	<0,001	0,00460	0,00049	x
3	30899,09	0,16		30900,62	0,11		0,00311	0,00018	x
3	30899,19	0,12		30900,72	0,09		0,00134	0,00018	x
5	30898,71	0,16		30901,12	0,14	0,002	0,00317	0,00038	
5	30899,50	0,17		30901,91	0,14		0,001608	0,000021	x
7	30898,97	0,15		30902,24	0,12		0,000534	0,000046	x

Tab. 6.7.: In der Tabelle werden die Messergebnisse mit denen von Bitto et al.^[24] verglichen, die als eigenständige Bandstruktur erkannt wurden.



7 Manipulation der kohärenten Superpositionen

Zur Manipulation der angeregten kohärenten Positionen werden schnell ein- und ausgeschaltete elektrische und magnetische Felder genutzt. Als Vorlage dienen hierbei die bereits in Kap. 3.5.2 vorgestellten Experimente^[17,18], die nicht nur mit Magnetfeldern nachvollzogen, sondern auch auf elektrische Felder übertragen werden.

Bei den Experimenten mit geschalteten Magnetfeldern soll insbesondere ein Phänomen^[20] untersucht werden, welches in Ref. 17 in Abb. 9 zu erkennen ist. Das angelegte Magnetfeld wurde extern mit einer kleinen Spule vermessen. Das hierdurch gemessene Magnetfeld beginnt zeitlich kurz vor dem Feld, das aus der Messung der Quantenbeats berechnet wurde. Es ist zu klären, ob es sich hierbei um ein Messartefakt handelt, oder ob es eine physikalische Erklärung für die verzögerte Reaktion der Quantenbeats gibt. Dies wird durch den Vergleich des Schaltsignals mit dem aus dem Fluoreszenzsignal ermittelten elektrischen oder magnetischen Feld untersucht, indem das Zeitverhalten aller verwendeten Komponenten betrachtet wird.

Zu untersuchen ist insbesondere auch die Fragestellung, in wie weit es möglich ist, die kohärenten Superpositionen mit den zeitlich veränderlichen Feldern zu manipulieren, ohne sie zu zerstören bzw. durch *Dephasing* für die Quantenbeat-spektroskopie unbrauchbar zu machen.

7.1 Geschaltete Magnetfelder

Der zur Manipulation der kohärenten Superpositionen durch schnell geschaltete Magnetfelder verwendete Aufbau ist schematisch in Abb. 7.1 dargestellt. Angeregt wird in allen Messungen mit schnell geschalteten Magnetfeldern der Übergang $P(J'=7 \leftarrow J''=8)$ bei $30899,9111 \text{ cm}^{-1}$. Der Landé-Faktor dieses Zustands beträgt 0,0245 (vgl. 6.3) und die Lebensdauer $4,8 \text{ }\mu\text{s}$ ^[24]. Das Magnetfeld wird in Detektorrichtung angelegt und der Laser ist senkrecht zum Magnetfeld polarisiert. Dadurch werden $\Delta M = 2$ Kohärenzen angeregt, was die Beatfrequenzen bei konstantem Magnetfeld maximiert. Andersherum betrachtet reichen kleinere Magnetfelder, um die gleiche Beatfrequenz zu erreichen. Dies ist wichtig, da die Magnetfelder schnell geschaltet werden sollen. Hierfür wird eine elektronische Schaltung verwendet, die in Abb. 7.10 dargestellt ist. Ein Transistor blockiert

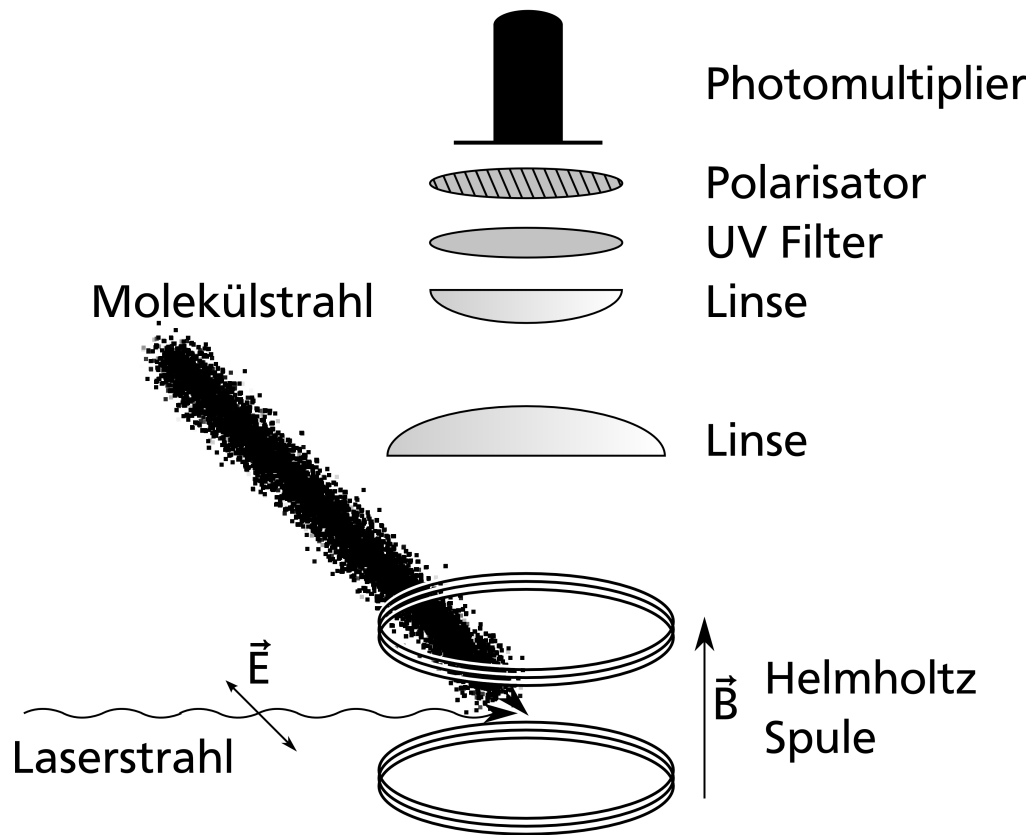


Abb. 7.1.: Das Diagramm zeigt schematisch den für die Messung von Zeeman-Quantenbeats bei schnell geschalteten Magnetfeldern verwendeten Aufbau.

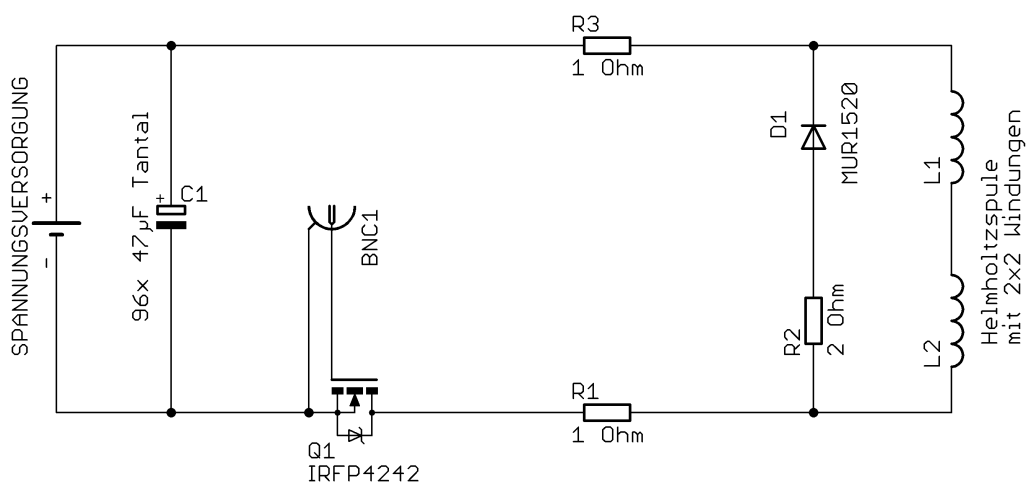


Abb. 7.2.: Das Diagramm zeigt schematisch die für die Messungen mit schnell geschalteten elektrischen Feldern verwendete Schaltung.

den Stromfluss bzw. gibt ihn frei, eine Kondensatorbank aus Tantalkondensatoren dient als Ladungsspeicher. Das Magnetfeld wird durch eine Helmholtzspule erzeugt, zu der eine Freilaufdiode mit Vorwiderstand parallel geschaltet ist. Diese sorgt für einen schnellen Abbau des Magnetfeldes, wenn der Transistor den Stromfluss sperrt. Das Einschaltverhalten wird durch

$$I(t) = I_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) = I_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{R \cdot t}{L} \right) \right) \quad (7.1)$$

beschrieben, das Ausschaltverhalten^[162] durch

$$I(t) = I_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) = I_0 \exp \left(-\frac{R \cdot t}{L} \right). \quad (7.2)$$

Die Zeitkonstante für das Schaltverhalten ist

$$\tau = \frac{L}{R_v}, \quad (7.3)$$

kann also durch kleine Induktivitäten und große Vorwiderstände minimiert werden. Das Magnetfeld einer Spule skaliert mit $N \cdot I$, ihre Induktivität mit $N^2 \cdot R_s$ und der durch einen Vorwiderstand begrenzte Maximalstrom ist durch $I = +U_0/R_v$ gegeben, wobei N die Anzahl der Windungen, I der Strom, R_s der Radius der Spule, U_0 die angelegte Spannung und R_v der Vorwiderstand ist^[162]. Setzt man diese Zusammenhänge in Gl. 7.3 ein, so erhält man

$$\tau \propto \frac{N^2 \cdot R_s}{R_v}, \quad (7.4)$$

sowie für das Magnetfeld

$$B \propto \frac{N}{R_v}. \quad (7.5)$$

Um ein möglichst großes Magnetfeld schnell zu schalten ist es also vorteilhaft, mit möglichst kleinen Spulen, die wenige Windungen haben zu arbeiten und den Vorwiderstand anschließend möglichst groß zu wählen. Beschränkt wird der Vorwiderstand durch die gewünschten Magnetfelder, respektive die gewünschten Beatfrequenzen.

Die minimale Größe der Spule ist durch die Geschwindigkeit der Moleküle von ca. 600 m/s und das Sichtfeld der Detektoroptik beschränkt. Im Experiment wird eine Helmholtzspule mit einem Radius von 11 mm und 2x2 Windungen verwendet, wobei die beiden Einzelspulen in Reihe geschaltet sind. Es sind zwei Windungen pro Spule nötig, um ein ausreichend homogenes Magnetfeld zu erzeugen.

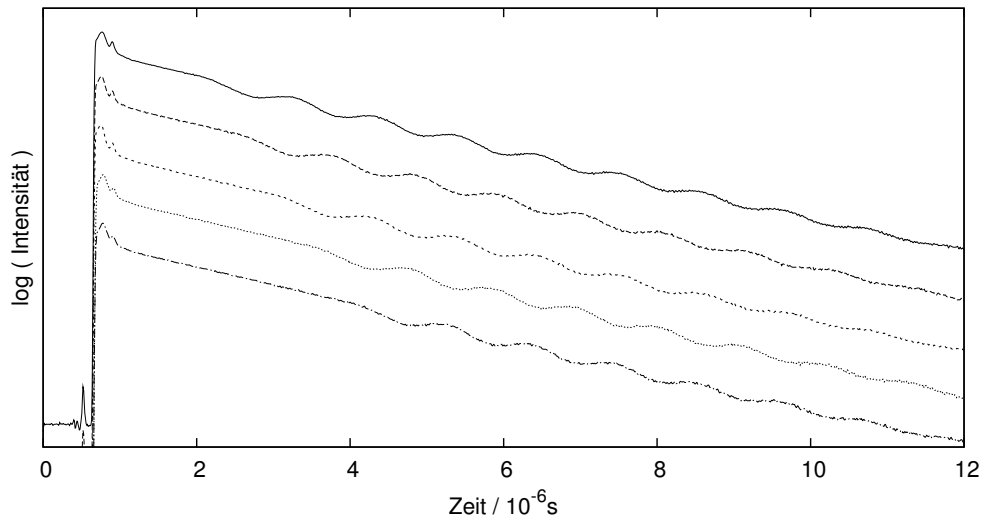


Abb. 7.3.: Das Diagramm zeigt mehrere (im Offset verschobene) Messungen, bei denen die Anregung der Moleküle feldfrei stattfindet und nach einer gewissen Verzögerungszeit ein Magnetfeld eingeschaltet wird. Es ist zu erkennen, dass die Quantenbeats unabhängig von der Verzögerungszeit mit gleicher Phase und gleicher Modulationstiefe sichtbar werden.

Das Magnetfeld bei Verwendung von nur einer Windung pro Spule ist zu inhomogen, als dass es im Experiment verwendet werden könnte. Ursache hierfür sind zum einen die Drähte von und zur Spule, zum anderen Abweichungen von der idealen Spulenform. Die Spulen werden in Reihe geschaltet, um zu garantieren, dass durch beide der gleiche Strom fließt. Bei Parallelschaltung der Spulen würden bereits kleine Abweichungen in der Länge der verwendeten Kupferdrähte der beiden Spulen oder Abweichungen in der Qualität der Kontaktierung für starke Inhomogenitäten im Magnetfeld sorgen, da der Strom durch die beiden Spulen verschieden wäre. Bei einer derartigen Spule und einer maximalen Spannung von 30 V konnte im Experiment ein Vorwiderstand von $2\ \Omega$ verwendet werden.

7.1.1 Verzögertes Einschalten des Magnetfeldes

Als erster Test der Manipulation durch ein- und ausgeschaltete Magnetfelder wird das Magnetfeld nur einmal, nach der Anregung, eingeschaltet. Diese findet demzufolge ohne Magnetfeld statt, wodurch die Unterzustände entartet sind. Nach einer variablen Verzögerungszeit wird das Magnetfeld eingeschaltet. Eine Reihe derartiger Messungen ist in Abb. 7.3 dargestellt. Aufgetragen ist die mit dem Photomultiplier gemessene Fluoreszenzintensität (logarithmiert) über der Zeit, wobei die verschiedenen Messungen im Offset verschoben wurden, um sie in einem Dia-

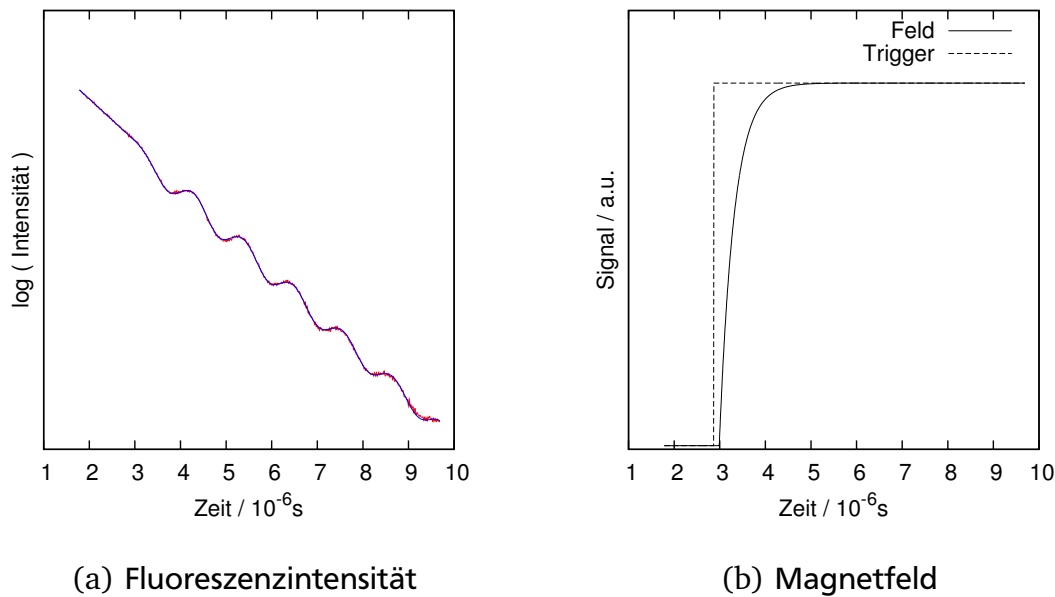


Abb. 7.4.: Die Diagramme zeigen die Ergebnisse einer Kurvenanpassung an das gemessene Fluoreszenzsignal zu Experimenten, in denen das Magnetfeld nach einer Verzögerungszeit eingeschaltet wird. In Abb. (a) werden das Fluoreszenzsignal (rot) sowie das angepasste Modell (blau) dargestellt, wobei diese aufgrund der guten Übereinstimmung kaum zu unterscheiden sind. In Abb. (b) sind das Schaltsignal und das ermittelte Magnetfeld dargestellt. Die Verzögerung zwischen Schaltsignal und dem Schalten des Magnetfeldes beträgt (131 ± 17) ns, die Zeitkonstante des Schaltvorgangs (324 ± 26) ns.

gramm darstellen zu können. Der Einschaltzeitpunkt des Magnetfeldes wurde im Bereich von Mikrosekunden variiert. Es ist zu erkennen, dass die Quantenbeats immer mit der gleichen Phase anfangen und auch die Modulationstiefe der verschiedenen Messungen nicht voneinander abweicht. Die Modulationstiefe nimmt allerdings mit der Zeit ab. Dies wird durch Inhomogenitäten im Magnetfeld verursacht, die ein *Dephasing* der Moleküle verursachen. Die Anregung erfolgt etwa im Zentrum der Helmholtzspule. Nach $10 \mu\text{s}$ haben sich die Moleküle bereits 6 mm bewegt und nähern sich demzufolge bereits dem Rand der Spule, wo das Magnetfeld zunehmend inhomogen wird. Da der Strahldurchmesser des Laserstrahls in der Anregungszone 2 mm bis 3 mm beträgt, sorgen die Inhomogenitäten des Magnetfeldes für ein *Dephasing* der Moleküle und somit für eine Reduktion der Modulationstiefe. Für diese Erklärung spricht auch, dass der Effekt bei einer anderen, ebenfalls verwendeten kleineren Spule stärker und früher auftrat.

Um die Schaltgeschwindigkeit des Magnetfeldes zu bestimmen, wurden die Parameter eines Theoriemodells an die Messdaten angepasst. Hierbei wird auf die

Überlegungen aus Kap. 3.5 zurückgegriffen. Die Fluoreszenzintensität folgt der in Gl. 3.24 vorgestellten Form

$$I_{fl}(t) = e^{-\gamma t} \left(A + B \cos \left(\Phi_0 + \int_0^t \frac{\Delta E(\tau)}{\hbar} d\tau \right) \right). \quad (7.6)$$

Aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes wird (phänomenologisch) eine exponentielle Dämpfung der Modulationsamplitude hinzugefügt. Helmholtzspule und Vorwiderstand bilden einen Tiefpass erster Ordnung. In erster Näherung folgt das Magnetfeld demzufolge einer Funktion der Form $1 - \exp(-t/\tau)$. In diesem Modell müssen die Parameter der Funktionen

$$I_{fl}(t) = e^{-\gamma t} \left(A + e^{-\Delta t} \cdot B \cdot \cos \left(\Phi_0 + \int_0^t C(\tau) d\tau \right) \right) + O \quad \text{und} \quad (7.7)$$

$$C(t) = \begin{cases} 0 & , t \leq t_{Schalt} \\ C_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Schalt}}{\tau}} \right) & , t > t_{Schalt} \end{cases} \quad (7.8)$$

an die Messdaten angepasst werden, wobei die Messdaten auf den Bereich nach der Anregung gekürzt werden, da die Anregung in dem Modell nicht enthalten ist. τ ist die Zeitkonstante des RL-Tiefpasses, t_{Schalt} der Schaltzeitpunkt und C_0 fasst alle physikalischen Eigenschaften zusammen die die Geschwindigkeit der Phasen-evolution beeinflussen. In Abb.7.4(a) ist eine Messung mit der dazugehörigen Kurvenanpassung dargestellt. Messung und Modell stimmen sehr gut überein. Nur am Ende der Messung ist eine kleine Abweichung zu erkennen, die aber aufgrund der logarithmischen Darstellung der Intensität überproportional groß dargestellt wird. Die Abweichung entsteht vermutlich, da die Annahme einer exponentiellen Dämpfung der Modulationsamplitude durch das *Dephasing* nur eine grobe Näherung ist. Dennoch scheint das Modell die experimentellen Gegebenheiten gut wieder zu geben.

In Abb. 7.4(b) sind das Triggersignal, welches zur Schaltung des Magnetfeldes verwendet wird, und das aus der Kurvenanpassung gewonnene Magnetfeld (normiert) dargestellt. Für das Schalten des Magnetfeldes wurde eine Zeitkonstante von (324 ± 26) ns ermittelt. Des Weiteren gibt es eine Verzögerung zwischen dem Triggersignal und dem ermittelten Schaltzeitpunkt des Magnetfeldes. Diese beträgt (131 ± 17) ns und lässt sich durch die experimentellen Gegebenheiten erklären. Die Kurvenanpassungen für verschiedene Messungen zeigen sowohl für die Verzögerung, als auch für die Schaltgeschwindigkeit übereinstimmende Ergebnisse.

Der verwendete Photomultiplier¹ hat bei der angelegten Betriebsspannung von

¹ Hamamatsu Photonics K.K., R2693

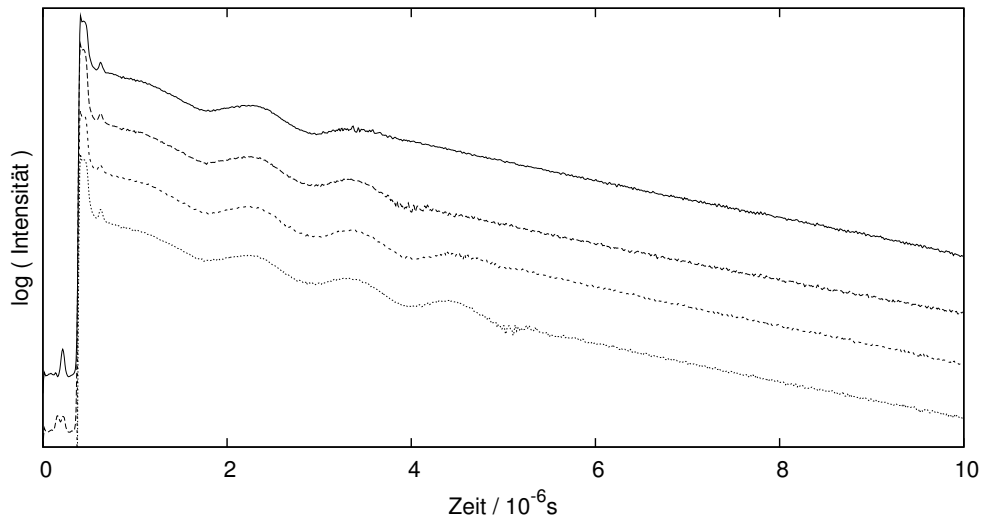
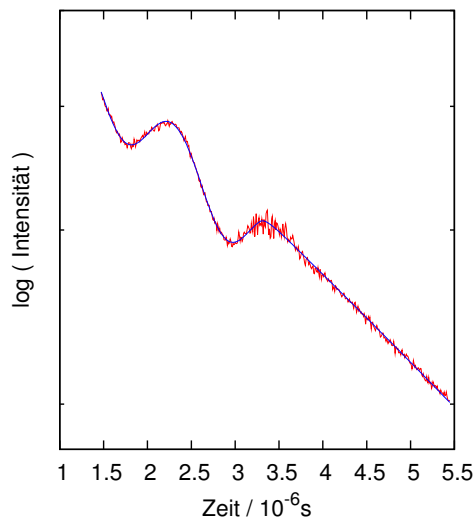
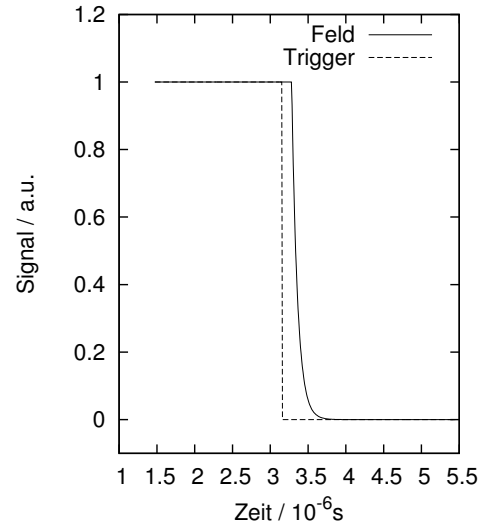


Abb. 7.5.: Das Diagramm zeigt mehrere (im Offset verschobene) Messungen, bei denen das Magnetfeld nach einer Verzögerungszeit ausgeschaltet wird. Zu erkennen ist, dass sich die Phase der Zustände in der Position einfrieren lässt, in der sich zum Zeitpunkt des Ausschaltens des Magnetfeldes befand.

1000 V eine *Electron Transit Time* von $(18 \pm 1) \text{ ns}$ ^[163]. Der zum Schalten des Stroms durch die Helmholtzspule verwendete Transistor² besitzt eine *Turn-on-Delay-Time* von $(40 \pm 2) \text{ ns}$ ^[164]. Um Störungen des Messsignals durch das Schalten des Transistors zu minimieren, wird das Schaltsignal galvanisch getrennt an diesen übertragen. Diese Funktionalität wird von einem Optokoppler-IC³ zur Verfügung gestellt, der einen *Propagation Delay* von $(16 \pm 6) \text{ ns}$ besitzt^[165]. Der Ausgangspegel des Optokopplers wird anschließend mit einem IC⁴ auf die zum Schalten des Transistors verwendete Spannung von 15 V erhöht. Dessen *Transient Time* liegt bei 65 ns^[166]. Da darauf geachtet wurde, Anschlusskabel gleicher Längen zu verwenden, ergibt sich aus diesen keine weitere Verschiebung der Signale. Insgesamt summieren sich diese Verzögerungszeiten auf $(139 \pm 5) \text{ ns}$, was im Rahmen der Messgenauigkeit der durch die Kurvenanpassung ermittelten Verzögerung entspricht.



(a) Fluoreszenzintensität



(b) Magnetfeld

Abb. 7.6.: Die Diagramme zeigen die Ergebnisse einer Kurvenanpassung an das gemessene Fluoreszenzsignal zu Experimenten, während derer das Magnetfeld nach einer Verzögerungszeit ausgeschaltet wird. In Abb. a) werden das Fluoreszenzsignal (rot) sowie das angepasste Modell (blau) dargestellt, wobei wiederum fast keine Abweichung beobachtet wird. In Abb. b) sind das Schaltsignal und das ermittelte Magnetfeld dargestellt. Die Verzögerung zwischen Schaltsignal und dem Schalten des Magnetfeldes beträgt (148 ± 21) ns, die Zeitkonstante des Schaltvorgangs (253 ± 58) ns.

7.1.2 Ausschalten des Magnetfeldes

Die in Kap. 7.1.1 beschriebene Messung lässt sich natürlich auch umkehren, indem die Anregung bei eingeschaltetem Magnetfeld erfolgt und dieses nach einer gewissen Verzögerungszeit ausgeschaltet wird. Experimentell ist dieser ideale Fall allerdings schwieriger zu realisieren, da die Kondensatoren der in Abb. 7.2 dargestellten Schaltung nicht in der Lage sind, den Strom durch die Helmholtzspule für mehr als einige μ s konstant aufrecht zu erhalten. Daher wird das Einschalten des Magnetfeldes über die Detektion des Laserpulses durch den Photomultiplier des Detektors gesteuert. Aufgrund der in Kap. 7.1.1 gemessenen Verzögerung des Einschaltens und des exponentiellen Anstiegs des Magnetfeldes wird erst ca. 2μ s nach dem Laserpuls ein konstantes Magnetfeld erreicht. Da aber ebenfalls festge-

² International Rectifier, IRFP4242PBF

³ Agilent Technologies HCPL-7723

⁴ NXP Semiconductors, HEF4104BP

stellt wurde, dass dieser Einschaltvorgang eine kohärente Superposition an Zuständen erzeugt, deren Quantenbeats gemessen werden können, ist dies keine Einschränkung des Experiments beim Ausschalten des Magnetfeldes.

In Abb. 7.5 ist eine Reihe von Messungen zum Ausschalten des Magnetfeldes dargestellt. Aufgetragen ist die (logarithmierte) Fluoreszenzintensität über der Zeit. Der Einschaltvorgang ist am Beginn des Fluoreszenzzerfalls zu erkennen, wo sich die Beatfrequenz sichtbar erhöht. Nach dem Erreichen einer konstanten Beatfrequenz wird das Magnetfeld wieder ausgeschaltet und die zu diesem Zeitpunkt erreichte (relative) Phase der Zustände wieder eingefroren. Bei den dargestellten Messungen wurde versucht, die Phase jeweils auf dem Maximum bzw. Minimum der Quantenbeats einzufrieren. Im Gegensatz zu den Messungen zum Einschalten des Magnetfeldes ist beim Ausschalten ein durch das Schalten des Magnetfeldes hervorgerufenen Störsignal zu erkennen.

Auch das Ausschalten des Magnetfeldes lässt sich durch ein Modell beschreiben. Alle Überlegungen, die bei den Experimenten zum Einschalten des Magnetfeldes gemacht wurden, bleiben gültig. Daher lässt sich die Fluoreszenzintensität weiterhin durch ein Modell nach Gl. 7.7 beschreiben. Nur das in Gl. 7.8 beschriebene Feld muss zu

$$C(t) = \begin{cases} C_0, & t \leq t_{Schalt} \\ C_0 \cdot e^{-\frac{t-t_{Schalt}}{\tau}}, & t > t_{Schalt} \end{cases} \quad (7.9)$$

modifiziert werden, um statt des Einschaltens des Magnetfeldes ein Ausschalten zu beschreiben. Hier darf die Kurvenanpassung natürlich nur an den Teil des Messsignals erfolgen, in dem bereits eine konstante Beatfrequenz erreicht wurde. Eine entsprechende Messung mit der dazugehörigen Kurvenanpassung sowie das Schaltsignal und das ermittelte Magnetfeld sind in Abb. 7.6 dargestellt. Auch hier ist wieder eine Verzögerung zwischen dem Schaltsignal und dem ermittelten Zeitpunkt des Schaltens des Magnetfeldes zu erkennen. Sie ist mit 148 ± 21 ns etwas größer als beim Einschalten des Magnetfeldes, was dadurch zu erklären ist, dass die *Turn-off-Delay* Zeit des verwendeten Transistors ca. 20 ns bis 30 ns größer ist als die *Turn-on-Delay* Zeit. Die Charakteristik der anderen Komponenten ist für den Ausschaltvorgang unverändert. Dies entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit der ermittelten Abweichung von 17 ns. Die ermittelte Zeitkonstante ist für das Ausschalten des Magnetfeldes mit (253 ± 58) ns etwas kleiner als beim Einschalten des Magnetfeldes. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Freilaufdiode und ihr Vorwiderstand direkt an der Helmholtzspule angebracht wurden, während die Transistorschaltung und die Kondensatorbank aufgrund ihrer Größe über etwas längere Drähte angeschlossen werden mussten. Diese Drähte reduzieren aufgrund der von ihnen verursachten zusätzlichen Induktivität und Kapazität

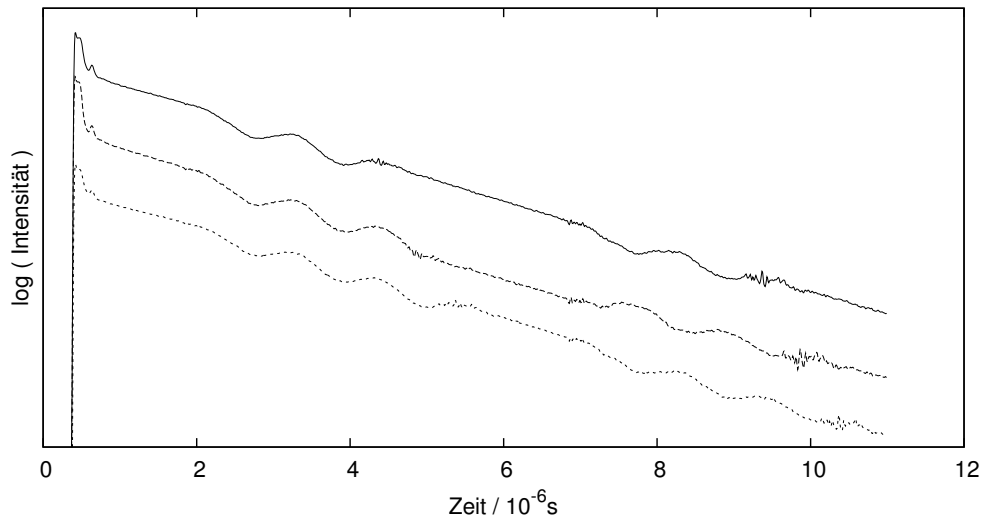


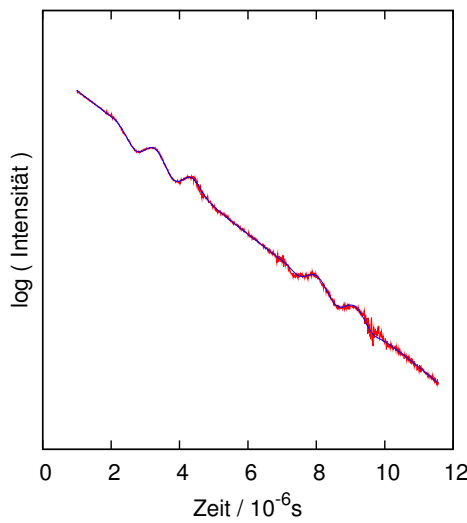
Abb. 7.7.: Das Diagramm zeigt mehrere (im Offset verschobene) Messungen, bei denen das Magnetfeld zwei mal ein- und wieder ausgeschaltet wird. Es ist zu erkennen, dass die Phasenevolution durch ein erneutes Einschalten des Magnetfeldes wieder aufgenommen werden kann.

die Schaltgeschwindigkeit. Die etwas größeren Unsicherheiten der Kurvenanpassung im Vergleich zu denen beim Einschalten des Magnetfeldes werden vermutlich durch die auf dem Fluoreszenzsignal sichtbaren Störungen verursacht. Auch beim Ausschalten des Magnetfeldes sind die Ergebnisse für verschiedene Messungen gut reproduzierbar.

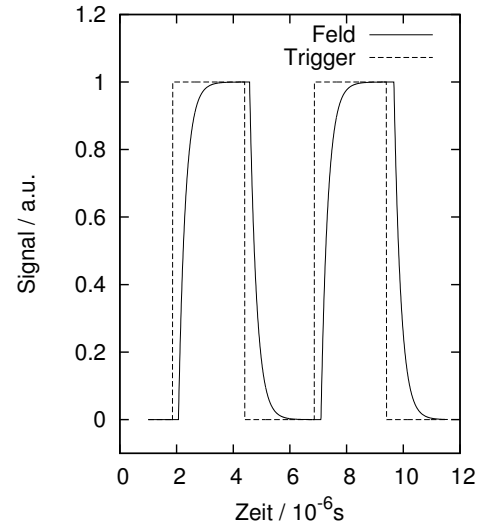
7.1.3 Mehrfaches Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes

Die Konzepte der vorherigen zwei Abschnitte lassen sich nun zum mehrfachen Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes kombinieren. Die Anregung erfolgt hierbei ohne Magnetfeld, woraufhin dieses zweimal ein- und wieder ausgeschaltet wird. Hierbei werden die Zeitpunkte des Einschaltens konstant gehalten und die Dauer der Magnetfeldpulse variiert.

In Abb. 7.7 ist eine Reihe derartiger Messungen dargestellt. Die Dauer der Magnetfeldpulse wurde jeweils um eine halbe Periodendauer verändert. Zu erkennen ist, dass die Phase der Zustände so eingefroren werden kann, das sich das Quantenbeatsignal auf einem Maximum bzw. Minimum befindet. Beim erneuten Einschalten wird die Phasenevolution genau an dem Punkt fortgesetzt, an dem sie zuvor eingefroren wurde. Dass die Störungen im rechten Teil des Diagramms deutlicher zu sehen sind, liegt daran, dass ihre Amplitude unabhängig vom Signal des Photomultipliers ist, während das Fluoreszenzsignal zu diesem Zeitpunkt bereits fast



(a) Fluoreszenzintensität



(b) Magnetfeld

Abb. 7.8.: Diagramm a) zeigt eine Messung (rot) bei der das Magnetfeld zwei mal ein- und wieder ausgeschaltet wird, sowie die Kurvenanpassung des Modells an diese Daten (blau). Auch hier gibt es keine nennenswerten Abweichungen zwischen Modell und Messwerten. Diagramm b) vergleicht das Schaltsignal und das aus der Kurvenanpassung ermittelte Magnetfeld.

um eine Größenordnung abgefallen ist.

Auch diese Messung lässt sich mit dem in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Modell in Einklang bringen. Es muss nur die das Magnetfeld beschreibende Funktion auf vier Schaltvorgänge erweitert werden:

$$C(t) = \begin{cases} 0 & , t \leq t_{Schalt1} \\ C_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Schalt1}}{\tau}}\right) & , t_{Schalt1} \leq t < t_{Schalt2} \\ C_0 \cdot e^{-\frac{t-t_{Schalt2}}{\tau}} & , t_{Schalt2} \leq t < t_{Schalt3} \\ C_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Schalt3}}{\tau}}\right) & , t_{Schalt3} \leq t < t_{Schalt4} \\ C_0 \cdot e^{-\frac{t-t_{Schalt4}}{\tau}} & , t_{Schalt4} \leq t \end{cases} \quad (7.10)$$

Die Zeitkonstante des Schaltens des Magnetfeldes wurde hier für das Ein- und Ausschalten als gleich angenommen, was im Rahmen der Ergebnisse aus Kap. 7.1.1 und 7.1.2 möglich ist, da sich die Unsicherheiten der dort ermittelten Zeitkonstanten für Ein- und Ausschalten überschneiden. Eine Kurvenanpassung der Parameter dieses Modells an eine Messung ist in Abb. 7.8 dargestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell, auch wenn die Störsignale durch das Schalten des Magnetfeldes auf dem Fluoreszenzsignal am Ende

der Messung recht groß werden (zumindest in der logarithmischen Darstellung). Beim Vergleich des Schaltsignals mit dem ermittelten Verlauf des Magnetfeldes in Abb. 7.8(b) fällt auf, dass die Zeitverzögerung zwischen Schaltsignal und Schaltzeitpunkt größer wird. Dies wird vermutlich dadurch verursacht, dass sich der Transistor bei derartig hohen Schaltfrequenzen nicht mehr in einem stationären Zustand befindet, wodurch sich seine Charakteristik verändern kann^[167].

7.1.4 Vergleich der Ergebnisse mit früheren Messungen

Die Messungen zur Manipulation kohärenter Superpositionen in Schwefelkohlenstoff orientieren sich an den Messungen der Arbeitsgruppe von Prof. Huber^[17,18], die bereits in Kap. 3.5.2 vorgestellt wurden. Die Ergebnisse konnten hierbei im Wesentlichen nachvollzogen werden. Unterschiede bestehen in der Schaltzeit des Magnetfeldes, insbesondere im Vergleich zu den in Ref. 18 beschriebenen Messungen. Ring et al. waren in der Lage, das Magnetfeld sehr viel schneller zu schalten, indem sie größere Vorwiderstände vor der Helmholtzspule verwendeten. Um trotzdem auf die notwendigen Magnetfeldstärken zu kommen, wurden Spannungen von bis zu 700 V verwendet, die hier im Experiment nicht zur Verfügung standen. Dafür konnte das Zeitverhalten, insbesondere die Verzögerung zwischen Schaltsignal und der Reaktion des Quantenbeatsignals vollständig erklärt werden. Eine von Ring et al. beobachtete Diskrepanz^[20] konnte nicht nachvollzogen werden. Es handelt sich bei der Abweichung in den Messungen von Ring et al. vermutlich um ein Messartefakt oder eine fehlerhafte Betrachtung der auftretenden Verzögerungszeiten.

7.2 Geschaltete elektrische Felder

Die Messungen mit geschalteten Magnetfeldern sollen auf elektrische Felder übertragen werden. Der für diese Experimente verwendete Aufbau ist in Abb. 7.9 schematisch dargestellt. Der verwendete Kondensator besteht aus einer Metallplatte (unten) und einer mit Indiumoxid beschichteten Glasplatte (oben). Die Indiumoxidschicht ist leitend und bildet somit die zweite Platte des Plattenkondensators. Andererseits ist sie auch so dünn, dass sie weitestgehend transparent und somit die Messung des Fluoreszenzlichts durch sie hindurch möglich ist. Da der (quadratische) Plattenkondensator erheblich größer ist als die bisher verwendeten Spulen (50x50x20 mm³), reduziert sich das Streulicht des Laserpulses erheblich. Um den Laserpuls dennoch weiter detektieren zu können und über diesen das weitere Experiment zu steuern, wurde der UV-Filter entfernt.

Da für Energieniveaus im Bereich des 10V-Bandes $K = 0$ gilt^[39], können diese höchstens durch Beimischung anderer Zustände einen linearen Stark-Effekt auf-

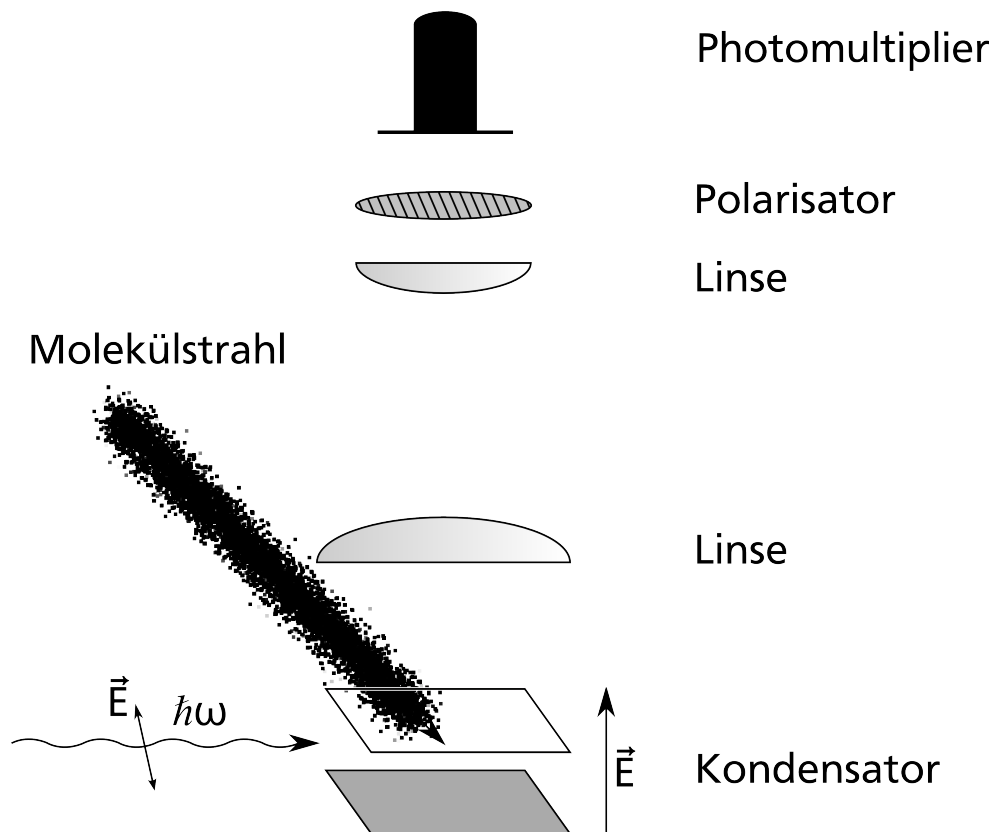


Abb. 7.9.: Das Diagramm zeigt schematisch den für die Messungen mit schnell geschalteten elektrischen Feldern verwendeten Messaufbau. Die Polarisation des Lasers ist gegenüber der Horizontalen um 45° gedreht.

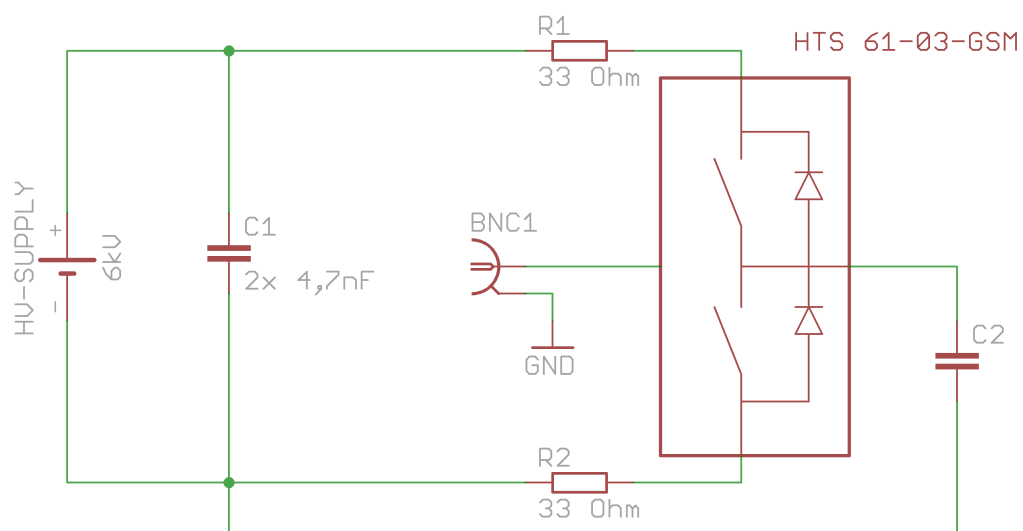


Abb. 7.10.: Das Diagramm zeigt schematisch die für die Messungen mit schnell geschalteten elektrischen Feldern verwendete Schaltung.

weisen^[70]. Es ist also zu erwarten, dass für die Erzeugung von Beatfrequenzen im MHz-Bereich Spannungen im kV-Bereich benötigt werden. Ein Niveau, welches für die weiteren Messungen geeignet ist, ist das $R(J'=1 \leftarrow J''=0)$ -Niveau bei $30895,4122 \text{ cm}^{-1}$ ^[39], das für alle weiteren Messungen mit Stark-Quantenbeats verwendet wird. Um Quantenbeats anzuregen, müssen in dem Übergang sowohl π - als auch σ -Übergänge angeregt werden, da die $\Delta M = \pm 1$ -Niveaus entartet sind. Daher ist die verwendete Polarisation des Lasers um 45° gegenüber der Horizontalen gedreht. Bei diesem Niveau werden Quantenbeats mit einer Frequenz von ca. 1 MHz angeregt, wenn an den Kondensator eine Spannung von etwa 2 kV angelegt wird. Es wurden keine anderen für die Experimente geeigneten Niveaus entdeckt. Andere Übergänge werden entweder von anderen Übergängen überlagert oder sie zeigen keinen ausreichend starken Stark-Effekt, um hinreichende Beatfrequenzen zu erzeugen.

Um das elektrische Feld schnell ein- und wieder ausschalten zu können, wird auf einen kommerziellen Hochspannungsschalter⁵ zurückgegriffen. Die verwendete Verschaltung ist in Abb. 7.10 dargestellt und entspricht den Empfehlungen des Herstellers^[168,169]. Je nach Steuersignal ist der Ausgang mit einem der beiden Hochspannungseingänge kurzgeschlossen, während die Verbindung zum anderen blockiert ist. Da der verwendete Pufferkondensator erheblich größer ist als der Kondensator in der Vakuumkammer, ändert sich die anliegende Spannung durch das Schalten nur unwesentlich. Die zu erwartenden Schaltzeiten liegen unter 20 ns ^[169]. Sie können daher vom Detektorsystem nicht aufgelöst werden, da dessen Bandbreite ungefähr 10 MHz beträgt.

7.2.1 Besonderheiten der Messung

Bei den Messungen von Stark-Quantenbeats sind einige Besonderheiten zu beobachten, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Der Photomultiplier wird bei einer Spannung von 1000 V betrieben, da seine Charakteristik nur für diese Spannung im Datenblatt^[163] angegeben ist. Da bei den Versuchen mit Stark-Quantenbeats auf den UV-Filter verzichtet wird, ergeben sich durch den Laserpuls bereits recht hohe Signale, wenn das Experiment auf minimale Streuung justiert ist. Ändert sich nun die Position des Laserstrahls, etwa indem sich die Ausrichtung des optischen Tisches ändert, so übersteuert der Photomultiplier. Eine Messung, bei der das provoziert wurde, indem ein Set Inbusschlüssel auf den Tisch gelegt wurde, ist in Abb. 7.11 dargestellt. Die sichtbare *Delle* nach dem Laserpuls wird durch das Übersteuern des Photomultipliers ausgelöst und verschwindet bei geeigneter Justage. Auch wenn durch dieses Problem Beatfrequenzen im Bereich von 100 kHz nicht sicher erkannt werden können, da sie mit

⁵ Behlke Power Electronics GmbH, HTS 61-03-GSM

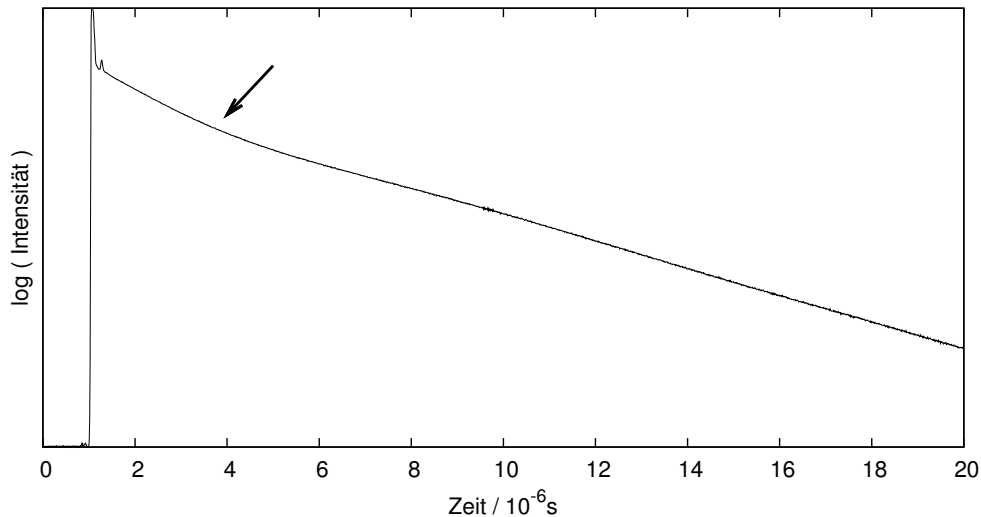


Abb. 7.11.: Das Diagramm zeigt das Signal des Photomultipliers, wenn dieser durch den Laserpuls leicht überlastet wird. Zu erkennen ist ein deutlicher Abfall der Fluoreszenzintensität nach dem Laserpeak.

dem Übersteuern des Photomultipliers verwechselt werden können, wird diese Schwierigkeit in Kauf genommen, um den Photomultiplier mit einer bekannten zeitlichen Charakteristik zu betreiben.

Ein weiterer Unterschied zu den Messungen bzgl. dem geschalteten Magnetfeld ist die Lebensdauer des Zustands. Diese beträgt etwa $8 \mu\text{s}$, so dass der Fluoreszenzzerfall über einen größeren Zeitraum beobachtet werden kann, bevor das Signal-zu-Rausch Verhältnis schlecht wird. Dies wird in den Messungen auch ausgenutzt. Da die Fluoreszenzsignale in der verwendeten logarithmischen Darstellung flacher sind, sind nicht kompensierte Offsets deutlicher zu erkennen. Diese äußern sich darin, dass die Kurven der Fluoreszenzintensität in der logarithmischen Darstellung am Ende vom linearen Verlauf abweichen. Dieser Effekt ist in einigen Messungen zu sehen und kann zusammen mit dem Übersteuern des Photomultipliers eine nicht vorhandene Oszillation vortäuschen.

In Abb. 7.12 ist das Stark-Quantenbeatsignal bei verschiedenen konstant anliegenden elektrischen Feldern dargestellt. Zu erkennen ist eine Schwebung, deren Frequenz mit dem elektrischen Feld zunimmt. Dies lässt sich erklären, wenn neben dem quadratischen Stark-Effekt auch noch ein linearer Stark-Effekt angenommen wird, der die Entartung der Niveaus mit $M = \pm 1$ aufhebt. Dies kann vorkommen, wenn in den Zustand ein Hintergrundzustand mit $K \neq 0$ hinein mischt. Dies zeigt sich auch, wenn man die Beatfrequenzen der Stark-Quantenbeats über der angelegten Spannung aufträgt. Eine derartige Messung ist in Abb. 7.13 dargestellt. In dem Diagramm ist auch ein an die Daten angepasstes Polynom zweiten Grades eingezeichnet. Die Kurvenanpassung zeigt einen linearen Anteil und einen

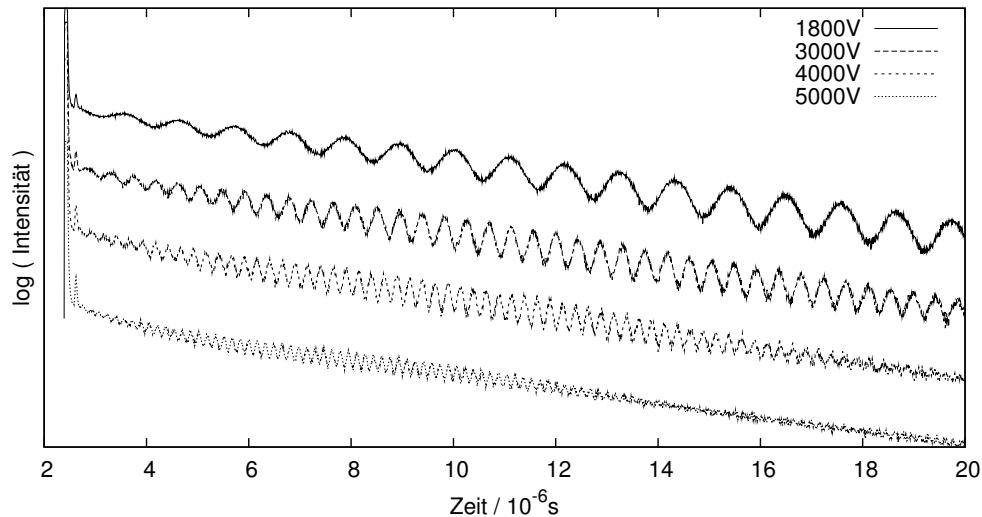


Abb. 7.12.: Das Diagramm zeigt das Stark-Quantenbeatsignal für unterschiedliche elektrische Feldstärken. Zu erkennen ist eine Schwebung, die dem Signal überlagert ist.

Offset, die beide jeweils deutlich größer sind als die Unsicherheiten, mit der sie bestimmt werden konnten. Die intrinsische Aufspaltung des Zustands wird auch noch in späteren Messungen beobachtet (vgl. Kap. 7.2.2). Der hier beschriebene Effekt ist unabhängig vom Magnetfeld. Wird mit den Magnetfeldkompensationsspulen ein Magnetfeld in einer beliebigen Raumrichtung erzeugt, so verändert sich dieser Effekt nicht. Die maximale durch die Kompensationsspulen zur Verfügung stehende Magnetfeldstärke liegt hierbei bei etwa 3,5 Gs, wodurch sich bei dem verwendeten Zustand nur sehr kleine Zeeman-Aufspaltungen erzielen lassen, die zu Quantenbeats von ca. 40 kHz führen.

Die durch das Schalten des elektrischen Feldes verursachten Störungen sind sehr viel stärker als beim Schalten der Magnetfelder. Dies liegt zum einen an den hohen Strömen, mit denen der Kondensator geladen und entladen wird. Bei einer angelegten Spannung von 2000 V und einem Vorwiderstand von 33 Ω ergibt sich ein maximaler Strom von etwa 60 A. Zum anderen liegt es daran, dass auch für das Schalten der Transistoren sehr hohe Ströme benötigt werden. Bei einer Schaltfrequenz von 50 Hz muss das Netzteil, das den Schalter mit Strom versorgt, bereits einen mittleren Strom von 500 mA zur Verfügung stellen. In Abb. 7.14 werden die Störungen für das Ausschalten des elektrischen Feldes bei zwei verschiedenen an den Kondensator angelegten Spannungen dargestellt. Es sind zwei Teile der Störung zu erkennen. Zuerst ein intensiver Peak, der bei höherer Spannung stärker ausgeprägt ist und vermutlich vom Entladestrom des Kondensators herrührt, und dann eine gedämpfte Oszillation mit einer Frequenz von etwa 2,4 MHz. Dies entspricht der internen Resonanzfrequenz des Schalters^[170]. Durch diese starken

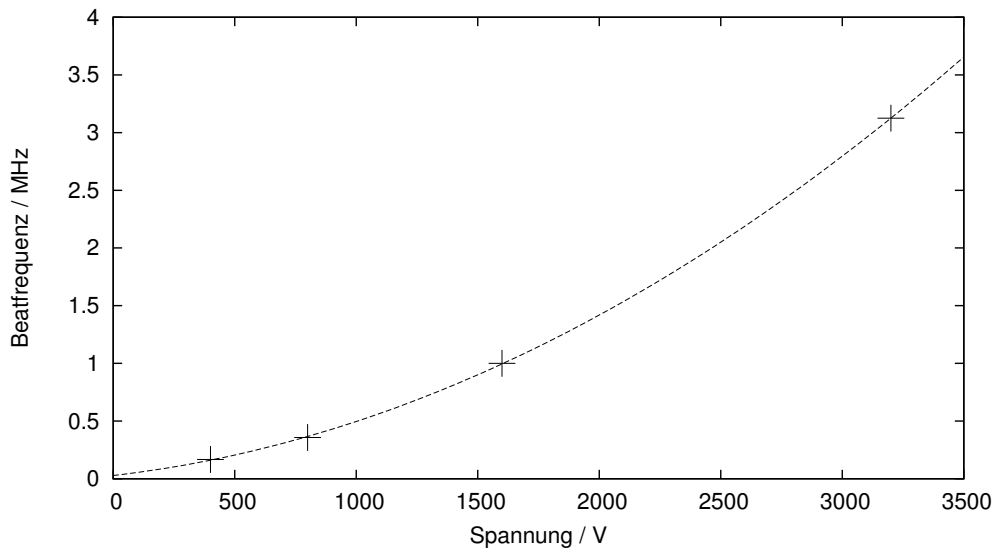


Abb. 7.13.: Das Diagramm zeigt die ermittelte Beatfrequenz der Stark-Quantenbeats in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, sowie ein an die Daten angepasstes Polynom zweiten Grades.

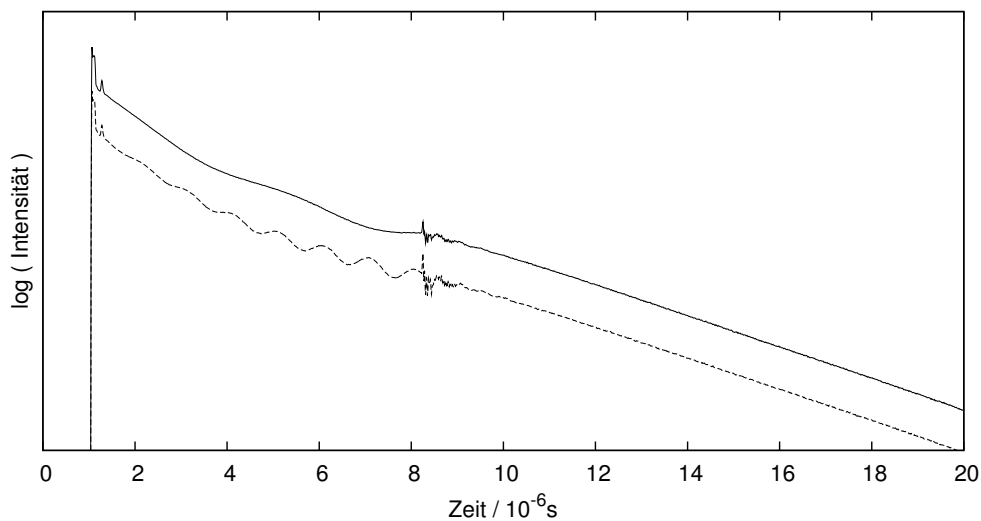


Abb. 7.14.: In diesem Diagramm ist die durch das Schalten des elektrischen Feldes verursachte Störung bei zwei verschiedenen Stärken des elektrischen Feldes zu erkennen.

Störungen ist es zwar möglich, das in Kap. 7.1 für Zeeman-Quantenbeats verwendete Modell auch an die Messdaten der Stark-Quantenbeats anzupassen, aber die Ergebnisse sind mit großen Unsicherheiten behaftet. Auch sind die Ergebnisse stark von den gewählten Startparametern der Kurvenanpassung abhängig, womit ihre Aussagekraft reduziert wird. Weiter reduziert wird die Aussagekraft der Kur-

venanpassung durch die Bandbreite des Detektorsystems. Diese ist zu gering, um das schnelle Schaltverhalten des Hochspannungsschalters aufzulösen. Daher wird die Anpassung des Modells nur exemplarisch an einer Messung durchgeführt (siehe Kap. 7.2.4).

Ein letzter auftretender Effekt ist die Polarisationsabhängigkeit der Stark-Quantenbeats. Bei einer Emission in Feldrichtung ist das Licht beim Stark-Effekt unpolarisiert^[66,69–72]. Daher müssen die Quantenbeats unabhängig von der Ausrichtung des Polarisators sein. Im Experiment zeigte sich aber eine deutliche Abhängigkeit der Modulationstiefe von der Ausrichtung des Polarisators. Je nach Ausrichtung kann die Amplitude der Quantenbeats nahezu auf Null reduziert werden. Zu erklären ist dies durch Hintergrundzustände, die mit dem Zustand mischen. Sie sind auch verantwortlich für den Anteil des linearen Stark-Effekts und die in Kap. 7.2.2 beobachtete Aufspaltung des Zustands im feldfreien Fall. Die Art der Hintergrundzustände lässt sich durch die durchgeführten Messungen nicht bestimmen und somit auch nicht die Effekte, die zur Aufspaltung beitragen. Demzufolge kann nur vermutet werden, dass hier kein reiner Stark-Effekt vorliegt, sondern dass noch mindestens ein weiterer Effekt in diesen hinein mischt und für die Polarisationsabhängigkeit der Quantenbeats sorgt.

Obwohl diese Effekte die Interpretation und Auswertung der Messdaten erschweren, muss mit diesem Zustand gearbeitet werden, da alle anderen Zustände und Übergänge, die einen deutlichen Stark-Effekt zeigen, sehr nahe an anderen Übergängen liegen. Durch die große Verbreiterung der Übergänge (vgl. Abb. 5.6) werden in diesen Fällen mehrere Übergänge angeregt, wodurch sich sehr komplizierte Messkurven zeigen und die gemessenen Effekte nicht mehr einzelnen Niveaus zugeordnet werden können. Insbesondere tritt das Problem auf, dass die entstehenden Messkurven aufgrund der vielen beteiligten Niveaus und Beatfrequenzen nur noch durch Modelle interpretiert werden können, die sich aufgrund der Störsignale vom Schalten des Magnetfeldes nur mit großen Unsicherheiten an die Messdaten anpassen lassen.

7.2.2 Verzögertes Einschalten des elektrischen Feldes

Bei diesen Experimenten wird das elektrische Feld erst nach der Anregung eingeschaltet, wobei die Verzögerungszeit variabel ist. Eine Reihe derartiger Messungen ist in Abb. 7.15 dargestellt. Neben dem Übersteuern des Photomultipliers ist zu erkennen, dass die Quantenbeats jeweils mit der gleichen Phase starten, unabhängig davon, mit welcher Verzögerungszeit das elektrische Feld eingeschaltet wird. Wie bereits in Abb. 7.12 erhöht sich auch hier nach der Anregung die Amplitude der Quantenbeats. Es fällt aber auf, dass die Amplitude bei späterer Anregung bereits bei einem größeren Wert startet. Dies ist durch die ebenfalls bereits oben

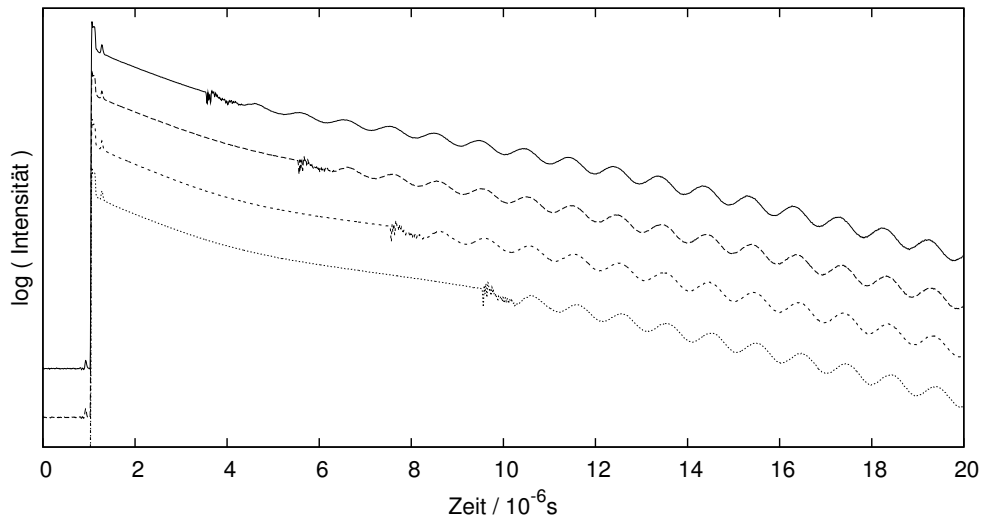


Abb. 7.15.: Im Diagramm sind Stark-Quantenbeatsignale dargestellt, bei denen das elektrische Feld erst mit einer Verzögerung eingeschaltet wird. Die Einzelmessungen unterscheiden sich durch die Verzögerung bis zum Einschalten des elektrischen Feldes.

erwähnte intrinsische Aufspaltung des Niveaus zu erklären. Auch ohne ein angelegtes elektrisches Feld sind die Niveaus bereits aufgespalten und es findet eine Phasenevolution statt. Wird nun das elektrische Feld eingeschaltet, so werden die Energieniveaus verschoben und das Stark-Quantenbeatsignal wird sichtbar, wobei die Startbedingungen durch die vorherige Phasenevolution variieren. Je nach Ursprung der intrinsischen Aufspaltung müssten auch durch sie ausgelöste Quantenbeats sichtbar sein. Leider konkurrieren diese in ihrer Schwingungsfrequenz mit der *Delle* durch das Übersteuern des Photomultipliers. Selbst wenn sie also sichtbar wären, könnten sie nicht ohne weiteres von diesem Effekt unterschieden werden.

7.2.3 Ausschalten des elektrischen Feldes

Im Gegensatz zu den Messungen, bei denen das Magnetfeld ausgeschaltet wurde, ist es beim Ausschalten der elektrischen Felder möglich, das elektrische Feld lange vor der Anregung einzuschalten, da die auf den Kondensator übertragene Ladung nicht abfließt und der Pufferkondensator durch das frühere Schalten somit nicht entleert wird. Eine Reihe derartiger Messungen ist in Abb. 7.16 dargestellt. Durch das Ausschalten des elektrischen Feldes kann die Phasenevolution eingefroren werden. Um dies zu verdeutlichen, wurde in den Messungen versucht, die Phasenevolution jeweils auf dem Maximum bzw. Minimum des Quantenbeat-

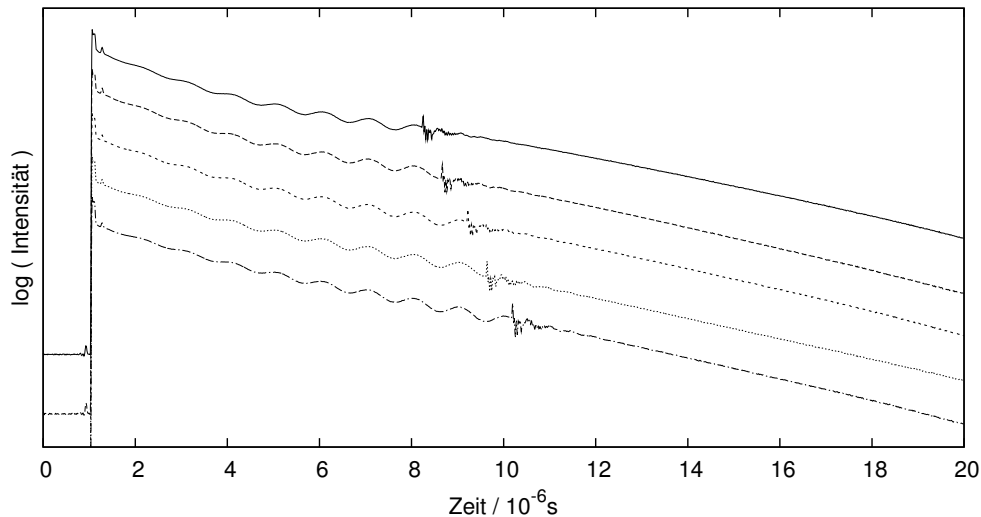


Abb. 7.16.: Das Diagramm zeigt Stark-Quantenbeatsignale, bei denen das elektrische Feld nach einer gewissen Zeit ausgeschaltet wurde. Die Phasenevolution wird hierbei in dem gerade erreichten Zustand eingefroren.

signals einzufrieren, was zu erkennen ist, wenn man die Störsignale ignoriert und das Signal nach der Störung gedanklich mit dem Punkt direkt vor dem Auftreten der Störung verbindet. Dies ist gerechtfertigt, da die zu erwartende Schaltgeschwindigkeit des Hochspannungsschalters^[169] weniger als ein Tausendstel der dargestellten Zeitskala beträgt.

Nach den Ergebnissen aus Kap. 7.2.2 und der in Abb. 7.12 dargestellten Messung muss davon ausgegangen werden, dass die Phasenevolution durch das Ausschalten des elektrischen Feldes nicht komplett eingefroren, sondern aufgrund der intrinsischen Aufspaltung des Energieniveaus stark verlangsamt fortgesetzt wird.

7.2.4 Mehrfaches Ein- und Ausschalten des elektrischen Feldes

Eine Reihe von Messungen, bei denen das elektrische Feld drei mal ein- und wieder ausgeschaltet wurde, ist in Abb. 7.17 dargestellt. Bei diesen Messungen wurden die Zeitpunkte der Pulse des elektrischen Feldes konstant gehalten und ihre Länge variiert. Trotz der deutlich sichtbaren Störungen lässt sich erkennen, dass die Phasenevolution angehalten und später wieder fortgesetzt werden kann. Die Dauer der Pulse des elektrischen Feldes wurde so gewählt, dass das Quantenbeatsignal jeweils eine ganz- oder halbzahlige Anzahl an Schwingungen während eines Pulses zeigt. Dies führt bei halbzahligen Schwingungszahlen dazu, dass die Schwingung abwechselnd auf einem Maximum und einem Minimum angehalten wird.

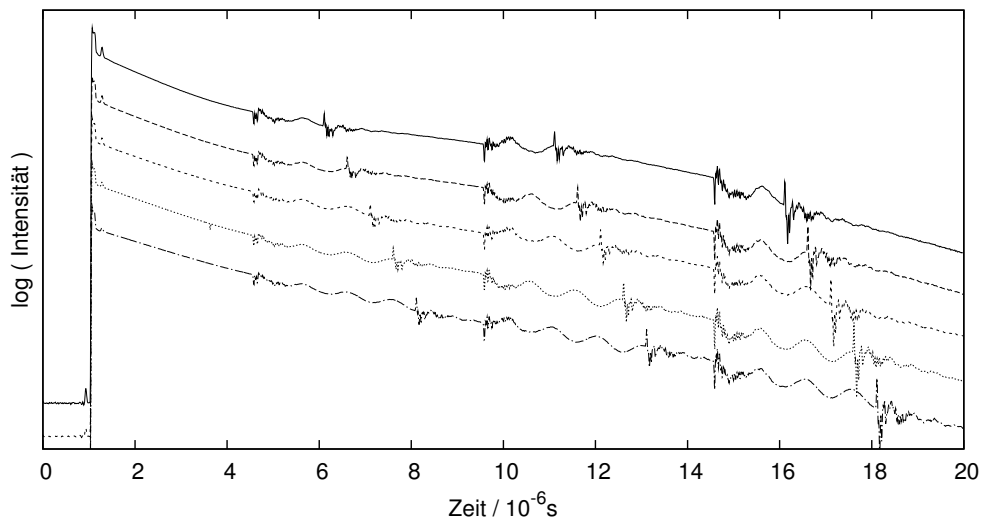


Abb. 7.17.: Das Diagramm zeigt Stark-Quantenbeatsignale, bei denen das elektrische Feld drei mal ein- und wieder ausgeschaltet wird.

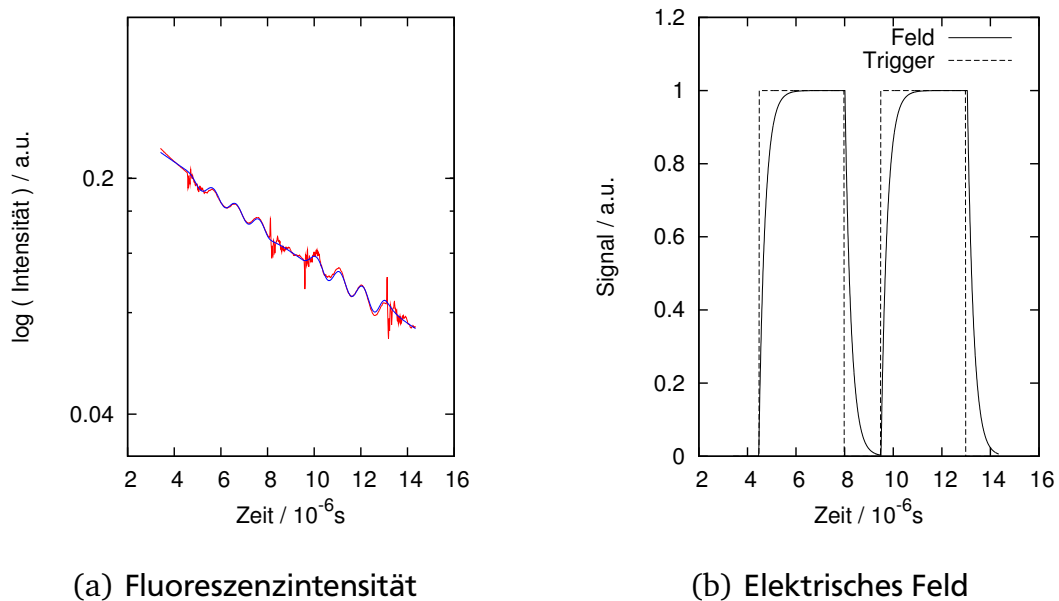


Abb. 7.18.: Diagramm a) zeigt einen Vergleich des Fluoreszenzsignals und der Kurvenanpassung des Modells, Diagramm b) zeigt einen Vergleich zwischen dem Schaltsignal des elektrischen Feldes und dem aus der Kurvenanpassung ermittelten Feldverlauf.

Auch wenn hier mit elektrischen Feldern gearbeitet wird, während bei den in Kap. 7.1.3 vorgestellten Messungen Magnetfelder verwendet wurden, lässt sich doch das gleiche mathematische Modell verwenden, um das Fluoreszenzsignal zu beschreiben. Hierbei werden Effekte wie die nicht gegebene Entartung der Niveaus mit $M = \pm 1$ ignoriert, um die Anzahl der freien Parameter nicht noch weiter zu erhöhen. Das Ergebnis einer Kurvenanpassung an die Messwerte ist in Abb. 7.18 dargestellt. Zusätzlich ist noch ein Vergleich zwischen dem angelegten Schaltsignal und dem ermittelten Feldverlauf dargestellt. Das Signal wurde auf zwei Schaltvorgänge gekürzt, da die Störungen im späteren Teil des Signalverlaufs überproportional größer werden und eine Anpassung der Parameter des Modells an die Messwerte unmöglich wird. Es fällt auf, dass die Abweichungen zwischen angepasstem Modell und Messung größer sind als im Fall der Magnetfelder. Dies ist nicht verwunderlich, da einige Effekte, wie die intrinsische Aufspaltung der Energieniveaus und der lineare Anteil des Stark-Effekts, ignoriert wurden. Des Weiteren sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung stark von der Wahl der Startparameter abhängig, was insbesondere an den starken Störungen durch das Schalten des elektrischen Feldes liegt. Besonders die Zeitpunkte des Schaltens des elektrischen Feldes und die Schaltgeschwindigkeit variieren stark mit den Startparametern, da der Schaltvorgang komplett von den Störungen überlagert wird. Dies zeigt sich auch bei den Unsicherheiten mit denen sich Schaltzeitpunkt und Schaltgeschwindigkeit in der Kurvenanpassung ermitteln lassen. Sie sind in allen Fällen größer als 100 ns. Schließlich gibt es noch eine Störung durch den zum Teil übersteuernden Photomultiplier. Dennoch gibt das Modell den prinzipiellen Kurvenverlauf gut wieder.

8 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Messungen vorgestellt, die sich mit der Manipulation von kohärenten Superpositionen in Schwefelkohlenstoff durch geschaltete magnetische und elektrische Felder befassen (siehe Kap. 7). Neben diesen Messungen wurde auch der entwickelte Messaufbau, bestehend aus Ti:Saphir Lasersystem (siehe Kap. 4), Vakuumkammer, Molekülstrahlquelle und Detektorsystem (siehe Kap. 5), vorgestellt und charakterisiert, sowie vorbereitende spektroskopische Messungen präsentiert (siehe Kap. 6).

Das entwickelte Ti:Saphir Lasersystem ist weit abstimmbar, was durch Messungen bei 828 nm und 971 nm nachgewiesen wurde. 828 nm steht hierbei repräsentativ für Wellenlängen in der Nähe des Maximums des Verstärkungsprofils des Lasermediums, während die Verstärkung bei 971 nm bereits deutlich abgefallen ist. Im Betrieb bei 828 nm (siehe Kap. 4.4) wurden Pulsenergien von bis zu 14,3 mJ bei einer Laserschwelle von 2,7 mJ und eine *Slope-Efficiency* von 50,2 % erreicht. Die Pulslänge konvergiert gegen 11 ns und die *Buildupzeit* gegen 21 ns. Bei 971 nm (siehe Kap. 4.5) konnten noch Pulsenergien von 7,7 mJ bei einer Laserschwelle von 16 mJ und einer *Slope-Efficiency* von 44 % erreicht werden. Die Pulslänge betrug im stabilen Betrieb bei 6 mJ Pulsenergie etwa 27 ns, während die *Buildupzeit* bei (180 ± 8) ns lag. Insbesondere die *Buildupzeit* ist bei diesen Betriebsparametern noch nicht gegen einen Grenzwert konvergiert, ihre Schwankungen sind aber bereits deutlich kleiner als die Pulslänge. Bei beiden Wellenlängen werden durch *Injection Seeding* mit einem schmalbandigen Diodenlaser fourier-transformlimitierte Pulse erzeugt.

Zur Erhöhung der spektralen Abdeckung werden nichtlineare Frequenzkonversionsprozesse genutzt (siehe Kap. 4.6). Neben der effizienten Erzeugung höherer Harmonischer konnten aufgrund der stabilen *Buildupzeit* auch Summen- und Differenzfrequenzprozesse zwischen dem Ti:Saphir Laser und dem Pumplaser durchgeführt werden. Auch diese stellten sich als äußerst effizient heraus, wobei auf Experimente bei 971 nm verzichtet wurde, da die für eine Überlagerung von Ti:Saphir Laserpuls und Pumpimpuls notwendige optische Verzögerungsstrecke mehr als 50 m lang gewesen wäre. Um abzuschätzen, in welchem Wellenlängenbereich die *Buildupzeit* des Ti:Saphir Lasers kurz genug ist, um mit vertretbarem Aufwand Summen- und Differenzfrequenzprozesse durchführen zu können, wurde das Lasersystem simuliert (siehe Kap. 4.7). Aus den Ergebnissen der Simulation

lässt sich abschätzen, dass dies in einem Bereich von 700 nm bis 900 nm gegeben ist. Hieraus ergibt sich eine spektrale Abdeckung von 190 nm bis 6000 nm. Die Grenzen sind hierbei durch den Transparenzbereich der nichtlinearen optischen Kristalle gegeben. Die obere Grenze von 6000 nm lässt sich durch die Verwendung von mehrstufigen Prozessen verschieben^[138–140].

Der verwendete Aufbau (siehe Kap. 5), bestehend aus Vakuumkammer, Molekülstrahlquelle und Detektorsystem, orientiert sich an Vorbildern aus der Literatur^[17–19,21,24], wo bereits ähnliche Messungen durchgeführt wurden. Soweit im Messaufbau überprüfbar, werden vergleichbare Bedingungen für die Messungen erreicht. Der erreichte Druck in der Vakuumkammer beträgt ca. 10^{-6} mbar ohne den Betrieb der Molekülstrahlquelle, und etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, wenn diese mit typischen Parametern betrieben wird. Es liegt also eine molekulare Strömung vor^[171], in der Stöße zwischen Gasmolekülen selten sind. Störmagnetfelder konnten auf weniger als 21 mGs reduziert werden (siehe Kap. 5.2). Die Linienbreite der Übergänge beträgt im Molekülstrahl etwa 1 GHz (siehe Abb. 5.6), sie sind gegenüber der natürlichen Linienbreite von unter 1 MHz^[24] also deutlich verbreitert. Hierbei gibt es zwei Anteile. Zum einen die Dopplerverbreiterung, welche durch die Divergenz des Molekülstrahls entsteht, zum anderen die Sättigungsverbreiterung durch die hohe Intensität des Lasers. Da selbst pessimistische Annahmen für die Divergenz des Molekülstrahl nur zu einer Dopplerverbreiterung im Bereich von 300 MHz führen, muss der wesentliche Anteil der Verbreiterung durch die Sättigungsverbreiterung hervorgerufen werden. Die Molekülstrahlquelle emittiert keine Einzelpulse, sondern Pulsfolgen aus drei Pulsen, die ineinander übergehen. Wie zu erwarten, liegen am Anfang der Pulse ungestörte Schwefelkohlenstoffmoleküle vor, während später durch Stöße und Clusterbildung zunehmend Abweichungen im Verhalten der Moleküle beobachtet werden (siehe Kap. 5.3).

Da in der Literatur nur zu einem kleinen Teil der Übergänge im Bereich des 10V-Bandes Informationen zu den Landé-Faktoren verfügbar sind, wurden sie für alle tabellierten Übergänge in diesem Bereich gemessen, um die weiteren Messungen vorzubereiten (siehe Kap. 6). Gegenüber früheren Messungen^[21,24,39] konnten sowohl die Auflösung, also der minimal detektierbare Landé-Faktor, als auch die Messgenauigkeit erhöht werden. Dies ermöglichte es, für beinahe alle tabellierten Niveaus Landé-Faktoren zu bestimmen. Neben den tabellierten Übergängen wurde noch eine große Anzahl weiterer Übergänge durch die Messung ihrer Landé-Faktoren bemerkt, es war aber nicht möglich, mehrere dieser Übergänge einem Niveau zuzuordnen. Eine Zuordnung wäre nur über die Landé-Faktoren möglich, da alle anderen Parameter der Übergänge nur mit deutlich größeren Unsicherheit bestimmt werden können. Es fanden sich aber keine Paare von Übergängen, deren Landé-Faktoren im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden konnten. Es wurde auch eine Vielzahl an Störungen gemessen, z.B. spalten viele Linien bei hohen Magnetfeldern inhomogen auf, oder ihre Landé-Faktoren verän-

dern sich mit steigendem Magnetfeld. Für die Messungen zur Manipulation der kohärenten Superpositionen sind Übergänge interessant, bei denen möglichst keine weiteren Übergänge angeregt werden und die im Falle von Zeeman-Quantenbeats einen hohen Landé-Faktor aufweisen. Es war möglich, geeignete Übergänge für die weiteren Messungen zu identifizieren.

Bei den Messungen zur Manipulation der kohärenten Superpositionen (siehe Kap. 7) war es sowohl mit magnetischen als auch mit elektrischen Feldern möglich, die Phasenevolution anzuhalten und unverändert wieder zu starten. Im Falle der Magnetfelder ist die Übereinstimmung mit dem in Kap. 3.5 vorgestellten Modell sehr gut, wenn der zeitliche Verlauf der Magnetfeldstärke durch einen Tiefpass erster Ordnung beschrieben wird. Die Annahme eines Tiefpasses erster Ordnung war naheliegend, da das Magnetfeld von einer Spule mit Vorwiderstand erzeugt wird. Die Beobachtungszeit ist durch die Größe der Helmholtzspule begrenzt, da diese zum einen die Apertur des Detektorsystems beschränkt und zum anderen die Moleküle aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit und der geringen Größe der Spule bereits nach wenigen μs den Bereich verlassen, in dem das Magnetfeld homogen ist, wodurch es zu *Dephasing* kommt. Es war möglich, das komplette Zeitverhalten des Systems zu erklären, was eine Verbesserung gegenüber früheren Messungen darstellt^[17,20].

Im Falle der elektrischen Felder sind auf dem Messsignal mehrere Störungen sichtbar. Das Schalten des elektrischen Feldes erzeugt starke Störungen, welche die Anpassung des Theoriemodells deutlich erschweren und die Unsicherheiten der Ergebnisse massiv erhöhen. Aus dem Vergleich von Messsignal und Theoriemodell lassen sich dadurch kaum mehr als qualitative Aussagen gewinnen. Des Weiteren kommt es aufgrund des im Vergleich zu den Messungen mit Magnetfeldern geänderten Aufbaus zum Teil zu Problemen mit einem Übersteuern des Photomultipliers, was eine Verzerrung des Messsignals zur Folge hat. Eine weitere Beobachtung der Messungen war, dass die Unterzustände des angeregten Energieniveaus bereits im feldfreien Fall nicht entartet waren und neben dem quadratischen auch einen linearen Stark-Effekt zeigen. Hieraus lässt sich schließen, dass es sich bei mindestens einem Niveau, das in diesen Zustand hinein mischt, um ein Niveau mit $K \neq 0$ handelt. Trotz dieser Schwierigkeiten konnte gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse der Messungen zur Manipulation kohärenter Superpositionen mit Magnetfeldern auf elektrische Felder übertragen lassen. Da das elektrische Feld über einen größeren Raumbereich homogen ist, gab es hier keine Probleme durch ein *Dephasing*. Die vorgestellten Experimente waren die ersten Experimente dieser Art.

8.1 Ausblick

Betrachtet man die präsentierten Ergebnisse sowie weitere Experimente in der Literatur^[17–19,23,26], so ergeben sich einige.

Ring et al.^[17] beschreiben Experimente, bei denen die Quantisierungsachse von Zeeman-Quantenbeats gewechselt wird. Hierzu wird ein konstantes Magnetfeld in einer Richtung angelegt und dann ein stärkeres Magnetfeld in einer anderen Achse eingeschaltet. Je nach Zeitpunkt des Umschaltens ergibt sich eine andere Ausgangsbasis für die weitere Evolution der Zustände. Diese Experimente konnten mangels ausreichend starkem konstantem Magnetfeld bisher nur unzureichend nachvollzogen werden. Aufgrund der Schaltzeit des Magnetfeldes im Bereich von $2\ \mu\text{s}$ handelt es sich allerdings eher um eine Drehung der Quantisierungsachse, als um einen Wechsel. Es wäre also interessant, die Experimente mit einer höheren Schaltgeschwindigkeit des Magnetfeldes nachzuvollziehen und evtl. beide Achsen schaltbar zu machen, so dass es möglich wird, zuerst das Magnetfeld in einer Achse auszuschalten und es erst danach in einer anderen Achse wieder einzuschalten. Des Weiteren könnten diese Experimente mit geschalteten elektrischen Feldern kombiniert werden, was nicht nur einen Wechsel der Quantisierungsachse, sondern auch der Wechselwirkung ermöglicht.

Bitto et al.^[23] sowie Levinger et al.^[26] berichten von Experimenten, bei denen parallel zu einem konstanten Magnetfeld ein rf-Magnetfeld eingestrahlt wird, welches Übergänge zwischen den Unterzuständen induziert. Bisherige Versuche, diese Experimente nachzuvollziehen, scheiterten an der zu geringen Leistung des rf-Feldes. Es wäre interessant, diese Messungen nicht nur nachzuvollziehen, sondern auch auf Stark-Quantenbeats zu übertragen.

Durch eine Kombination der gerade vorgestellten Ideen sollte es möglich sein, in einem Zustand gezielt eine beliebig wählbare Phase der Unterzustände herzustellen. Dazu ist es nötig, die einzelnen Teilschritte so weit zu optimieren, dass bei ihnen keine *Dephasing*- bzw. Dekohärenzeffekte auftreten.

Neben der gezielten Manipulation der kohärenten Superpositionen lässt sich natürlich auch die Frage untersuchen, welche Wechselwirkungen notwendig sind, um Dekohärenz hervorzurufen. In Anlehnung an die eben dargestellten Ideen zur Weiterführung der Experimente zur Manipulation der kohärenten Superpositionen könnten hier z.B. rf-Felder eingesetzt werden, wobei statt einer Sinuswelle ein Rauschmuster eingestrahlt wird. Eine andere Variante wäre es, den Hintergrunddruck in der Vakuumkammer zu erhöhen, um Stöße zu provozieren, wobei hier auch noch die Zusammensetzung des Hintergrundgases variiert werden könnte.

A Atom- und Molekülaufbau

Dieses Kapitel orientiert sich an den Ref. 64,70–72,172. Es entstand im Rahmen dieser Doktorarbeit als Kurznachschlagewerk und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit; weder in Bezug auf die Atom- und Molekülphysik als Ganzes, noch auf den für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Teil.

A.1 Atome

A.1.1 Wasserstoffatom

- Der Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom besteht aus den kinetischen Energien von Elektron und Kern, sowie der Wechselwirkung zwischen diesen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_K}\Delta_K\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi = E\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_k). \quad (\text{A.1})$$

- Durch Separation der Bewegung des Schwerpunktes von der Relativbewegung (die quasi der Bewegung des Elektrons entspricht), sowie dem Übergang auf Kugelkoordinaten lässt sich das Problem in Radial- und Winkelanteil separieren. Als Lösung des Radialanteils ergeben sich die Laguerre-Polynome $R_{n,l}$ und als Lösung des Winkelanteils die Kugelflächenfunktionen Y_l^m .
- Gute **Quantenzahlen** zur Beschreibung einzelner Zustände sind:
 - Die Hauptquantenzahl n , mit $n \geq 1$
 - Die Bahndrehimpulsquantenzahl l , mit $0 \leq l < n$
 - Die z-Komponente des Bahndrehimpulses m , mit $-l \leq m \leq l$
 - Der Spin des Elektrons, der $1/2$ beträgt und bzgl. der z-Achse den Wert $\pm 1/2$ annehmen kann.
- In dieser Beschreibung sind alle Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl entartet. Ihre Energie beträgt

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (\text{A.2})$$

was genau den Werten des Bohrschen Atommodells entspricht. Als Notation für die Zustände hat sich die Angabe ihrer Quantenzahlen in der Form $n l m$ durchgesetzt, wobei n als Zahlenwert und l und m durch Buchstabenwerte dargestellt werden, mit $l = 0, 1, 2, 3, \dots \hat{=} S, P, D, F, \dots$ und $|m| = 0, 1, 2, 3, \dots \hat{=} \sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

A.1.2 Relativistische Korrekturen

- Unter Berücksichtigung der relativistischen Massenzunahme ergibt sich eine kleine Korrektur der Energiewerte. Die nichtrelativistische Energieformel

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_{pot} \quad (\text{A.3})$$

wird ersetzt durch

$$E = c \cdot \sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} - m_0 c^2 + E_{pot}. \quad (\text{A.4})$$

- Wird die Reihenentwicklung von

$$\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^4 c^4} + \dots \quad (\text{A.5})$$

im Grenzbereich für kleine kinetische Energien nach der ersten Ordnung abgebrochen, so erhält man als relativistische Korrektur der Energie den Darwin-Term

$$\Delta E_r = \frac{E_{nr} \cdot Z^2 \alpha^4}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right), \quad (\text{A.6})$$

wobei E_{nr} der nichtrelativistische Energiewert und α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist.

- Die Gesamtenergie eines Zustands ist dann durch

$$E_{n,l} = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

gegeben. Die Entartung der verschiedenen Zustände mit der gleichen Hauptquantenzahl n , aber unterschiedlicher Bahndrehimpulsquantenzahl l ist durch die relativistische Korrektur aufgehoben. Die relativistische Korrektur wird mit steigendem n und l kleiner und ist am größten für den Zustand $n = 1$ und $l = 0$. Dort beträgt sie $4 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 \cdot E_{nr}$.

A.1.3 Feinstruktur

- Aus Sicht des Elektrons stellt der Atomkern im Wesentlichen eine um dieses kreisende Ladung dar. Nach dem Gesetz von Biot-Savart erzeugt diese Ladung ein Magnetfeld, in dem sich der Spin des Elektrons ausrichten kann, entweder parallel oder antiparallel. Dies ergibt eine Korrektur der Energieniveaus und eine Aufhebung der Entartung von Zuständen, die sich nur bzgl. der Ausrichtung ihres Spins unterscheiden.
- Die Energie eines Zustands ist dann gegeben durch

$$E_{n,l,s} = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{\pi m_e^2 r^3} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}). \quad (\text{A.8})$$

- Durch Einführung des Gesamtdrehimpulses

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}, \quad |\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (\text{A.9})$$

lässt sich dies zu

$$E_{n,l,j,s} = E_n + \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (\text{A.10})$$

umschreiben, wobei a die Spin-Orbit Kopplungskonstante

$$a = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} \quad (\text{A.11})$$

ist.

- Die Aufspaltung der beiden Feinstrukturturniveaus ist durch

$$\Delta E_{l,s} = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n l(l+1)} \quad (\text{A.12})$$

gegeben. Es ist zu erkennen, dass die Feinstrukturaufspaltung für kleine n und l maximal ist. Für $n = 1$ und $l = 0$ beträgt sie $5,3 \cdot 10^{-5} E_n Z^2$. Die Feinstrukturaufspaltung kann als Zeeman-Aufspaltung verstanden werden, die durch die Interaktion des Spins eines Elektrons mit dem durch seine Bewegung generierten Magnetfeld hervorgerufen wird.

A.1.4 Hyperfeinstruktur

- Da Atomkerne eine räumliche Ausdehnung haben, können sie neben Masse und Ladung auch einen Drehimpuls aufweisen, den Kernspin I . Diesem ist ein magnetisches Moment zugeordnet, das im Falle von Wasserstoff um das Massenverhältnis von Elektron und Proton kleiner ist. Das von den Elektronen am Ort des Kerns erzeugte Magnetfeld sorgt (wie bei der Feinstruktur) für eine Energieverschiebung:

$$\Delta E_{HFS} = \frac{A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (\text{A.13})$$

F ist das Gesamtdrehmoment des Atoms $F = J + I$ und A ist die Hyperfeinstrukturkonstante mit

$$A = \frac{g_I \cdot \mu_K \cdot B_j}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (\text{A.14})$$

- Die Energieniveaus spalten in $2F+1$ Niveaus auf. Die Hyperfeinstruktur ist meist kleiner als natürliche Verbreiterungsmechanismen wie z.B. die Dopplerverbreiterung. Auch ist die Kopplung relativ schwach, wodurch sie bereits durch schwache äußere Magnetfelder aufgehoben wird.
- Es gibt zwei weitere Energieverschiebungen durch den Kern. Das magnetische Dipolmoment des Kerns kann direkt mit dem magnetischen Dipolmoment der Elektronenhülle wechselwirken (Dipol-Dipol Wechselwirkung). Diese Wechselwirkung ist für s-Zustände des Elektrons aufgrund der Kugelsymmetrie Null. Für Zustände mit $l \geq 1$ spielt sie eine Rolle, da hier der Term aus Gl. A.13 klein wird. Des Weiteren kann der Atomkern (wenn er aus mehreren Nukleonen besteht) ein elektrisches Quadrupolmoment aufweisen, was wiederum zu einer Verschiebung der Energieniveaus führt.

A.1.5 Lamb-Verschiebung

- Nach der Quantenelektrodynamik werden permanent und überall Teilchen/Antiteilchen Paare gebildet. Insbesondere kann ein Elektron während der Zeit $\Delta t < 1/\omega$ ein Photon der Energie $\hbar\omega$ absorbieren und wieder emittieren. Dies führt zu Fluktuationen im Coulombpotential des Kerns, was sich qualitativ durch einen Übergang des Terms $\frac{1}{r} \rightarrow \frac{1}{r+\delta r}$ beschreiben lässt.
- Die Lamb-Verschiebung hebt die l -Entartung der Zustände mit gleichem n auf.

A.1.6 Mehrelektronenatome

- Bei Atomen mit mehr als einem Elektron muss zusätzlich zur Beschreibung des Wasserstoffatoms die Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt werden. Die entstehenden Gleichungen lassen sich nicht mehr analytisch lösen. Es lassen sich aber Näherungsverfahren, numerische Modelle und zum Teil Störungsrechnungen einsetzen.
- Elektronen sind ununterscheidbar, d.h. es ist nicht zu unterscheiden, welches von zwei Elektronen einen Zustand besetzt. Daraus folgt, dass das Vertauschen zweier Elektronen die Gesamtwellenfunktion des Zustands höchstens im Vorzeichen ändern darf, da sonst das erneute Tauschen der beiden Elektronen nicht die ursprüngliche Wellenfunktion wiederherstellen würde. Für das Vertauschen zweier Elektronen in einem Atom gilt allgemein, dass die **Wellenfunktion antisymmetrisch** ist $\Psi_{ab} = -\Psi_{ba}$, wobei hier entweder der Spinanteil oder der Anteil der Ortswellenfunktion antisymmetrisch sein kann. Singulett-Zustände haben einen antisymmetrischen Spinanteil, Triplett-Zustände einen symmetrischen.
- Des weiteren gilt das **Pauliverbot** streng. Es besagt, dass jeder quantenmechanische Zustand (im Atom beschrieben durch die Quantenzahlen n, l, m_l, m_s) nur durch ein Fermion (also hier ein Elektron) besetzt werden darf. Jedes Orbital mit Quantenzahl n kann demzufolge $2n^2$ Elektronen aufnehmen, es spaltet in n Unterorbitale mit $0 \leq l < n$, die jeweils $2(2l+1)$ Elektronen aufnehmen können.
- In einem Unterorbital ordnen sich die Spins zunächst parallel an, da dies energetisch günstiger ist. Dies wird in der **Hundschen Regel** zusammengefasst, die besagt, dass im Grundzustand der Gesamtspin eines Atoms den größten mit dem Pauliverbot vereinbaren Wert annimmt.
- Douglas Rayner **Hartree** hat ein **Iterationsverfahren** entwickelt, mit dem sich die Wellenfunktion eines Mehrelektronenatoms iterativ bestimmen lässt. Man beginnt mit einem Anfangspotential, das in die Schrödingergleichung eingesetzt wird, woraus sich Energieeigenwerte und zugehörige Wellenfunktionen ergeben. Unter Beachtung von Pauliverbot und Hundscher Regel werden die Zustände besetzt, woraus sich das effektive Potential für jedes Elektron berechnen lässt. Mit diesem Potential wird die Schrödingergleichung erneut gelöst. Dies wird solange wiederholt, bis das Ergebnis konvergiert. Um

aus den Einzelwellenfunktionen die Gesamtwellenfunktion zu bilden wird die Slater-Determinante

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = C \cdot \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.15})$$

gebildet, wodurch die Wellenfunktion automatisch antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung zweier Elektronen wird.

- Die **Hartree-Fock Methode** ergänzt das Iterationsverfahren um den Spinanteil, indem die Wellenfunktionen der Elektronen als Produkt aus Ortsanteil und Spinanteil angenommen werden. Es liefert genauere Ergebnisse als die Hartree-Methode, benötigt aber mehr Rechenzeit, was heute kein Problem mehr darstellt.
- Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften eines Atoms werden im Wesentlichen durch die Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen bestimmt (den Leuchtelektronen). Abgeschlossene Schalen liefern sowohl zum Gesamtbahndrehimpuls, als auch zum Gesamtspin einen Beitrag von Null.

A.1.7 Spin-Bahn Kopplung bei Atomen

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen lässt sich die Betrachtung in guter Näherung auf die Leuchtelektronen beschränken, da die Elektronen der abgeschlossenen Schalen ihren Bahndrehimpuls und Spin wechselseitig kompensieren.
- Der Hamiltonoperator ist dann gegeben durch:

$$H = T + V(r) + H_{ee} + H_{ss} + H_{ls}, \quad (\text{A.16})$$

wobei T die kinetische Energie der Elektronen, $V(r)$ das Zentralpotential, H_{ee} die elektrostatische Wechselwirkung der Leuchtelektronen, H_{ss} die die Wechselwirkung der Spins der Leuchtelektronen und H_{ls} die Spin-Bahn Kopplung der einzelnen Elektronen beschreibt. (Beim Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms fallen die letzten drei Terme weg).

LS-Kopplung

- Hier gilt $H_{ls} \ll H_{ee}$ und $H_{ls} \ll H_{ss}$.

- Spin und Bahndrehimpuls koppeln unabhängig voneinander zu Gesamtspin und Gesamtbahndrehimpuls und addieren sich dann zum Gesamtdrehimpuls:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (\text{A.17})$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (\text{A.18})$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (\text{A.19})$$

- Diese Kopplung trifft auf fast alle Atome zu, insbesondere auf die leichten. Quadrate und z-Komponenten der Operatoren \mathbf{L} und \mathbf{S} vertauschen miteinander und besitzen daher gemeinsame Eigenfunktionen. Die gleichen Eigenfunktionen sind daher auch Eigenfunktionen von \mathbf{J} .

$$\mathbf{L}^2 \Psi = L(L+1)\hbar^2 \psi \quad L_z \Psi = M_L \hbar \Psi \quad (\text{A.20})$$

$$\mathbf{S}^2 \Psi = S(S+1)\hbar^2 \psi \quad S_z \Psi = M_S \hbar \Psi \quad (\text{A.21})$$

$$\mathbf{J}^2 \Psi = J(J+1)\hbar^2 \psi \quad J_z \Psi = M \hbar \Psi \quad (\text{A.22})$$

- Unter der Annahme, dass überhaupt keine Spin-Bahn Wechselwirkung vorkommt, vertauschen alle genannten Operatoren mit dem Hamiltonoperator und L, S, M_L, M_S, J und M sind gute Quantenzahlen.
- Von diesen Quantenzahlen sind nur 4 unabhängig. Üblicherweise werden L, S, M_L, M_S bzw. L, S, J, M verwendet. Die zweite Kombination wird auch für die **spektroskopische Notation** eines Zustands

$$n^{2S+1}(L)_J \quad (\text{A.23})$$

verwendet. n ist die Hauptquantenzahl des Zustands (kann weggelassen werden), S und J werden als Zahl und L wird durch das Buchstabensymbol der Bahndrehimpulsquantenzahl dargestellt ($1, 2, 3, 4, \dots \hat{=} S, P, D, F, \dots$).

jj-Kopplung

- Hier gilt $H_{ls} \gg H_{ee}$ und $H_{ls} \gg H_{ss}$.
- Spin und Bahndrehimpuls jedes einzelnen (Leucht-) Elektrons koppeln zum Gesamtdrehimpuls des Elektrons

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i. \quad (\text{A.24})$$

- die Einzeldrehimpulse der Elektronen koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls des Atoms

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (\text{A.25})$$

- Diese Kopplung tritt dann auf, wenn der Relativabstand der Elektronen groß wird, also insbesondere bei schweren und hoch angeregten Atomen.
- Gute Quantenzahlen sind die Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen, sowie der Gesamtdrehimpuls. Verwendet wird die Darstellung

$$(j_1, j_2, \dots)_J. \quad (\text{A.26})$$

A.1.8 Übergangsregeln für elektrische Dipolübergänge in Atomen

- Ein Übergang ist optisch erlaubt, wenn das Dipolübergangsmatrixelement


$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_k d\tau \quad (\text{A.27})$$

nicht Null ist.

- Durch Darstellung des Volumenelements $d\tau$ in Kugelkoordinaten (ermöglicht Separation des Integrals in Faktoren) und Betrachtung der Einzelfaktoren unter Einfall von Licht linearer bzw. zirkularer Polarisation ergeben sich folgende Auswahlregeln:

Auswahlregel	gültig für	Kommentar
$\Delta L = \pm 1$	Einelektronensysteme	
$\Delta L = \pm 1$	Mehrelektronensysteme	
$\Delta M = 0, \pm 1$	mit LS-Kopplung	
	immer	$\Delta M = 0$ linear polarisiertes Licht $\Delta M = \pm 1$ zirkular polarisiertes Licht
$\Delta S = 0$	für Atome mit LS-Kopplung	bei jj-Kopplung gelockert (Interkombinationslinie)
$\Delta J = 0, \pm 1$	immer	$J = 0 \leftarrow J = 0$ verboten

- Ist ein Übergang für elektrische Dipolübergänge verboten, so kann er trotzdem im Spektrum sehr intensiv sein, wenn kein anderer Übergang möglich ist und er durch einen magnetischen Dipolübergang oder einen elektrischen Quadrupolübergang erlaubt ist (ggf. auch durch Übergänge noch höherer



Ordnung). Die Übergangsmatrixelemente für magnetische Dipolübergänge und elektrische Quadrupolübergänge sind um mehrere Größenordnungen kleiner als die für elektrische Dipolübergänge.

A.2 Moleküle

- Bei der Betrachtung von Molekülen wird oft die **Born-Oppenheimer-Näherung** (auch adiabatische Näherung genannt) verwendet. Sie geht davon aus, dass sich die Bewegung der Elektronen von der der Atomkerne trennen lässt, da die Coulombkraft für beide gleich groß ist, die Kerne aber aufgrund ihrer viel größeren Masse weniger beschleunigt werden. Die Elektronen folgen der Bewegung der Kerne demzufolge nahezu verzögerungsfrei.

A.2.1 Das H_2^+ -Molekül

- Im Hamiltonoperator werden die Bewegungen der Nukleonen vernachlässigt. Das Elektron bewegt sich im Coulombpotential der beiden Kern (Abstand R), die sich abstoßen. Das Gleichungssystem lässt sich in Zylinderkoordinaten für variablen Abstand R lösen.
- Es ergeben sich Potentialkurven der Niveaus mit $E_n(R)$, die Minima der Kurven entsprechen dem stabilen Molekülabstand, Vibrationen erfolgen innerhalb dieses Potentials.
- Der Drehimpuls führt eine Präzession um die Molekülachse durch, nur sein Anteil parallel zu dieser Molekülachse (z -Achse) $\langle l_z \rangle = m \cdot \hbar$ ist konstant.
- In einem nicht rotierenden Molekül sind die Energien für $\pm m$ entartet. Der Zustand des Moleküls wird daher durch die Quantenzahl $\lambda = |m|$ beschrieben und durch Buchstabensymbole dargestellt $\lambda = 0, 1, 2, \dots \hat{=} \sigma, \pi, \delta, \dots$ (wie beim Atom, nur in griechischen Kleinbuchstaben).
- Für $\lambda > 0$ erzeugt die Präzession des Elektrons um die z -Achse ein Magnetfeld, in dem sich der Spin ausrichtet $\langle s_z \rangle = m_s \cdot \hbar = \pm \frac{1}{2} \cdot m_s$ (wird gelegentlich auch als σ bezeichnet).
- Für ein gegebenes R definieren die Quantenzahlen n , λ , m_s den Zustand vollständig.
- Die **LCAO Näherung** (linear combination of atomic orbits) versucht, die molekulare Wellenfunktion als Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen darzustellen. Die Vorhersagen geben die experimentellen Ergebnisse schlecht wieder. Es ergeben sich zwei bindende Anteile. Das Elektron hält sich im Wesentlichen zwischen den Nukleonen auf und zieht damit beide an. Die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons ist größer als im Atom, was die kinetische Energie reduziert.

- Eine Verbesserung wird erzielt, wenn die atomaren Orbitale um eine variable Deformation in der z-Achse und im Radius ihrer Ausdehnung modifiziert werden.
- Es bildet sich ein Molekül, wenn die Reduktion der potentiellen und kinetischen Energie im Gleichgewichtsabstand größer ist als die Energie, die notwendig ist, um die atomaren Orbitale zusammenzuziehen und zu deformieren (die Kerne zusammenzubringen).

A.2.2 Das H₂-Molekül

- Es ist keine analytische Lösung möglich. Die Elektronen sind ununterscheidbar, d.h. das Pauliverbot muss beachtet werden.
- **Molekülorbitalnäherung:** Ansatz für den Grundzustand sind die 1s Zustände des Wasserstoffatoms als symmetrische Linearkombination (Antisymmetrie der Wellenfunktion durch den Spinanteil): $\Psi_s \propto \Phi_a + \Phi_b$, und $\Psi(r_1, r_2) = \Psi_s(r_1) \cdot \Psi_s(r_2)$.
Der Hamiltonoperator enthält neben den Termen für das H₂⁺-Molekül noch die Coulombabstoßung der Elektronen. Die WW der Elektronen wird nur im Hamiltonoperator berücksichtigt, nicht aber im Lösungsansatz. Die Ergebnisse sind grob.
- **Heitler-London Näherung:** Angesetzt werden die zwei Wellenfunktionen $\Psi_1 = c_1 \Phi_A(1) \cdot \Phi_B(2)$ und $\Psi_2 = c_1 \Phi_A(2) \cdot \Phi_B(1)$. Durch Linearkombination der beiden Wellenfunktionen lässt sich eine symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktion erzielen. Die Ergebnisse sind besser als die der Molekülorbitalnäherung, aber immer noch grob.
- Vergleich: Die Molekülorbitalnäherung setzt eine Wellenfunktion für ein Elektron an, durch Linearkombinationen werden beide Elektronen berücksichtigt. Die Heitler-London Näherung berücksichtigt von vorneherein beide Elektronen. Eine Analyse zeigt, dass die Heitler-London Näherung die Ionensituation ignoriert, in der sich beide Elektronen bei einem Atomkern befinden. Die Molekülorbitalnäherung berücksichtigt dies explizit für beide Atome. Eine Verbesserung lässt sich erzielen, indem Ionenanteil mit einem zu optimierenden Wichtungsfaktor berücksichtigt wird (ein wenig besser). Eine weitere Verbesserung ist möglich, wenn mehr Wellenfunktionen im Ansatz berücksichtigt werden.

A.2.3 Diatomare Moleküle

- **Parität:** Eine Wellenfunktion heißt gerade, wenn für sie $\Psi_g(\mathbf{r}) = \Psi_g(-\mathbf{r})$ gilt. Sie heißt ungerade, wenn für sie $\Psi_u(\mathbf{r}) = -\Psi_u(-\mathbf{r})$ gilt. Die Parität ist nur für homonukleare Moleküle definiert.
- **Symmetrie** bzgl. Spiegelung an einer Symmetrieachse: Eine Wellenfunktion heißt positiv, wenn $\Psi^+(x, y, z) = \Psi^+(-x, y, z)$ gilt, und negativ wenn $\Psi^-(x, y, z) = -\Psi^-(-x, y, z)$ gilt. Dies kann sowohl bei homonuklearen als auch bei heteronuklearen Molekülen auftreten.
- Die **Charakterisierung der Molekülorbitale** kann nach mehreren Kriterien erfolgen:
 - Ihrer Energie durch ihre Quantenzahl n
 - Der Symmetrie ihrer Wellenfunktion
 - Dem Drehimpuls der atomaren Zustände, die das Molekül bilden $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und ihrer Projektion auf die Symmetrieachse des Moleküls $|L_z| = \Lambda \hbar = \hbar \cdot \sum \lambda_i$
 - Dem Gesamtspin der Elektronen $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ und seiner Projektion auf die Symmetrieachse $S_z = M_s \hbar = \sigma \hbar = \hbar \cdot \sum m_{s_i}$
 - Den atomaren Zuständen, in die das Molekül für $R \rightarrow \infty$ dissoziiert

Es sind mehrere Kriterien notwendig, um einen Zustand eindeutig zu beschreiben.

- Die Benennung der Zustände eines Moleküls erfolgt mit Buchstabensymbolen. Der Grundzustand wird mit X bezeichnet, der erste angeregte Zustand mit A, der nächste mit B, etc. Wurden nach der Benennung weitere Zustände zwischen diesen gefunden, so werden diese mit A', B', etc. bezeichnet. Optisch nicht erreichbare Zustände werden mit Kleinbuchstaben a, b, c... bezeichnet.
- **Spin-Orbit Kopplung:** Ist die Kopplung der Drehimpulse der einzelnen Elektronen stärker als die Kopplung zwischen Drehimpuls und Spin der einzelnen Elektronen, so ergeben sich: $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$, die beide eine unabhängige Präzession um die z-Achse (Verbindungsachse) durchführen, wobei ihre Projektionen durch $L_z = \Lambda \hbar$ und $S_z = \Sigma \hbar$ gegeben sind. Zustände mit $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ werden mit $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ bezeichnet. Bei starker Kopplung koppeln \mathbf{L} und \mathbf{S} zu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, mit der Projektion $J_z = \Omega \cdot \hbar$. In diesem Fall sind Λ und Σ keine gute Quantenzahlen mehr, sondern nur noch Ω .
- Der Gesamtspin bestimmt die Multiplizität $2S+1$, die mögliche Anzahl der Projektionen von S auf die z-Achse.

- Im Magnetfeld des Moleküls spalten diese Zustände mit unterschiedlichem Σ in eine Feinstruktur auf mit der Spin-Orbit Wechselwirkungsenergie $W = A\Lambda\Sigma$, wobei A als molekulare Feinstrukturkonstante bezeichnet wird. Die Feinstrukturkomponenten sind äquidistant mit einem Abstand $\Lambda \cdot A$. Für $\Lambda < \Sigma$ entarten Feinstrukturkomponenten mit gleichem Betrag von Ω . Eine Feinstrukturkomponente wird vollständig durch $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ bezeichnet.

- **Elektronenkonfiguration:**

- Ansatz der **getrennten Atome**: Man geht von zwei getrennten Atomen in unendlichem Abstand aus ($R = \infty$). Diese stören sich nicht und ihre Eigenschaften und Wellenfunktionen sind daher bekannt. Ihre Drehimpulse sind \mathbf{L}_A und \mathbf{L}_B , mit den Projektionen auf die Verbindungsachse $(M_L)_A\hbar$ und $(M_L)_B\hbar$. Daraus resultiert die Quantenzahl $\Lambda = |(M_L)_A + (M_L)_B|$. Der Spin des Moleküls $\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$ kann für $S_B < S_A$ die $(2S_B + 1)$ verschiedenen Werte $S = S_A + S_B; S_A + S_B - 1; \dots; S_A - S_B$ annehmen. Durch Spin-Orbit Kopplung werden diese in Feinstrukturkomponenten mit der Quantenzahl Ω aufgespalten.
- Ansatz der **vereinigten Atome**: Als Ansatz wird angenommen, dass beide Atome in einem Kern mit der Ladung $(Z_A + Z_B)e$ vereinigt sind ($R = 0$). Die Eigenschaften und Wellenfunktionen dieses Kerns sind bekannt. Aus $^{10}_5\text{B}$ ^2_1H wird $^{12}_6\text{C}$, mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Werden die beiden Atome getrennt, präzedieren die Elektronen mit $l > 0$ um die Symmetrieachse mit $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, wodurch sich auch die verschiedenen möglichen Werte für λ ergeben. Im Beispiel ergeben sich $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2$, $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)(2p\pi)$ und $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\pi)^2$ als mögliche Elektronenkonfigurationen.
- **Molekülorbit und Aufbauprinzip**: Als Einelektronennäherung wird die Annahme bezeichnet, dass sich jedes Elektron in einem elektrischen Feld bewegt, das nur von den beiden Nukleonen und dem zeitlich gemittelten Feld der anderen Elektronen abhängt. Die Wellenfunktion eines solchen Elektrons wird Molekülorbital genannt. Jedes Orbital kann für $\lambda = 0$ von zwei und für $\lambda = |\pm m_l|$ von 4 Elektronen besetzt werden. Molekülorbitale können entweder durch Linearkombinationen von Orbitalen der getrennten Atome oder aus Orbitalen des vereinigten Atoms hervorgehen. Ihre energetische Reihenfolge ist immer $1s\sigma; 2s\sigma; 2p\sigma; 2p\pi; 3s\sigma; 3p\sigma; 3p\pi; 3d\sigma; 3d\pi; 3d\delta; \dots$. Diese werden nach dem Pauliprinzip mit Elektronen aufgefüllt, wodurch die Grundzustandswellenfunktion entsteht. Nach der Hundschen Regel haben Zustände mit der größten Multiplizität bei gleichem l und λ die geringste Energie. Eine Anregung geschieht durch Anregung eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital.

-
- **Korrelationsdiagramme:** Beim Übergang des vereinigten Atoms mit $R = 0$ zu den getrennten Atomen bei $R = \infty$ gibt es einige Regeln.

1. Die Quantenzahl λ , die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Symmetrieachse, bleibt im Gegensatz zur Hauptquantenzahl und zum Bahndrehimpuls erhalten.
2. Die Parität bleibt erhalten.
3. Verbindet man die energetisch sortierten Zustände im vereinten Atom mit den (ebenfalls energetisch sortierten) Zuständen in den getrennten Atomen, in die sie dissoziieren, so kreuzen sich die Verbindungslinien, die von zwei Zuständen im vereinten Atom ausgehen, nicht, wenn diese Zustände die gleiche Symmetrie, Quantenzahl Λ und Multiplizität $2S+1$ haben (noncrossing rule).

Hierüber erhält man meistens die richtige energetische Reihenfolge der Zustände. Insbesondere (aber nicht ausschließlich) für heteronukleare Moleküle gibt es Probleme:

1. Die Moleküle können auch in Ionen dissoziieren. Diese Verbindungslinien können die Verbindungslinien der neutralen Atome kreuzen.
 2. Die Spin-Orbit Kopplung ist stark vom Abstand der Nukleonen abhängig. Es ist also nicht eindeutig klar in welche Feinstrukturkomponenten ein Molekül dissoziiert.
 3. Nicht bindende Niveaus zeigen eine starke Abhängigkeit von R .
- **Ritzsche Regel:** Die Energie eines Zustands ist für eine genäherte Wellenfunktion immer größer als für die exakte Wellenfunktion.
 - Die Hartree-Methode zusammen mit der Hartree-Fock-Näherung, die bei Mehrelektronenatomen benutzt wird, kann auch auf Moleküle angewendet werden. Problematisch ist, dass die Wechselwirkungsenergie der Elektronen nur im zeitlichen Mittel betrachtet wird. Die kurzfristigen Abweichungen können die Dissoziationsenergie leicht übertreffen.

A.2.4 Mehratomige Moleküle

- Die Beschreibung mehratomiger Moleküle lässt sich wie bei den diatomaren Molekülen aufbauen. Es müssen lediglich mehrere Abstände und Winkel zwischen den Atomen berücksichtigt werden.
- **Hybridisierung:** Unter Hybridisierung versteht man die Überlagerung von Atomorbitalen in Molekülen, wobei erst diese Überlagerung zur Molekülbindung beiträgt. Z.B. hat das Kohlenstoffatom in der Valenzschale $2s$ - und $2p$ -

Elektronen, kann aber 4 gleichwertige Bindungen zur Verfügung stellen (z.B. Methan CH_4).

- **π -Elektronen:** Die bisher beschriebenen Bindungen sind lokalisiert, d.h. die Molekülorbitale sind auf zwei Atomen konzentriert. π -Bindungen sind Molekülorbitale die zur Bindung beitragen, aber über das Molekül delokalisiert sind. Sie treten z.B. bei Kohlenstoffringen wie C_6H_6 auf.

A.2.5 Rotationszustände

- Moleküle können um ihre Hauptträgheitsachsen rotieren, deren Trägheitsmomente $I_a \leq I_b \leq I_c$ sind. Betrachtet wird die Bewegung der Atomkerne, da die Elektronen aufgrund ihrer deutlich kleineren Masse der Bewegung der Kerne quasi verzögerungsfrei folgen können (Born-Oppenheimer Näherung).
- **Biatomare Moleküle** können nur um eine Achse senkrecht zu ihrer Verbindungslinie rotieren. Die Energie der Rotation ist gequantelt mit

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}. \quad (\text{A.28})$$

- Da Moleküle keine starren Rotatoren sind, wird eine Reihenentwicklung angenommen

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 - \dots \quad (\text{A.29})$$

und die Rotationskonstanten B_e , D_e , H_e , ... empirisch bestimmt. Sie sind aufgrund der Zentrifugalkraft notwendig, die den Abstand der Atome mit zunehmender Rotation vergrößert.

- Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen werden zwei Fälle unterschieden, je nachdem ob zwei der drei Trägheitsmomente gleich sind (**symmetrischer Rotator**), oder sich alle Trägheitsmomente unterscheiden (**asymmetrischer Rotator**).
- Betrachtet wird der Fall des symmetrischen Rotators mit $I_a \neq I_b = I_c$. Gleichzeitig bestimmen lassen sich quantenmechanisch der Betrag des Drehimpulses \mathbf{J} und eine seiner Komponenten J_a mit

$$\langle \mathbf{J}^2 \rangle = J(J+1)\hbar^2 \quad (\text{A.30})$$

$$\langle J_a \rangle = K \cdot \hbar, \quad (\text{A.31})$$

wobei K die Projektion von J auf die Symmetrieachse des Rotators ist, mit $-J \leq K \leq J$. Die Energie des Rotators ist dann gegeben durch

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + K^2\hbar^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right). \quad (\text{A.32})$$

Da die Energie nur von K^2 abhängt, sind die Niveaus zweifach entartet.

- Der asymmetrische Rotator ist erheblich komplizierter zu beschreiben und wird nach Möglichkeit durch einen symmetrischen Rotator angenähert.

A.2.6 Vibrationszustände

- Unter der Annahme, dass die Atome nur kleine Schwingungsamplituden aufweisen, lassen sie sich als **harmonische Oszillatoren** darstellen, die sich quantenmechanisch leicht behandeln lassen. Die Schwingungsenergie eines Zustands ist dann durch

$$E_{vib} = \sum_i \hbar\omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{A.33})$$

gegeben, wobei d_i die Entartung einer Schwingung angibt und ν_i die Schwingungsquantenzahl ist.

- Für höhere Energien ist die Näherung des harmonischen Oszillators nicht mehr gültig und es müssen Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden, die auch die unterschiedlichen Schwingungsmoden miteinander koppeln können.
- Angegeben werden die **Schwingungsquantenzahlen** der Vibrationen in der Form $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n)$.
- Für lineare triatomare Moleküle (wie z.B. Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff) gibt es drei Schwingungsfreiheitsgrade (ν_1, ν_2^l, ν_3) , mit der symmetrischen Streckschwingung ν_1 , der Biegeschwingung ν_2 und der antisymmetrischen Streckschwingung ν_3 . Die Biegeschwingung ist zweifach entartet, da sie in der Ebene senkrecht zur Symmetrieachse liegt. Schwingen die beiden entarteten Anteile mit einer Phase $\pi/2$, so vollführen die Nukleonen in dieser Ebene eine Kreisbewegung. Der dadurch entstehende **vibratorische Drehimpuls** $l\hbar$ entlang der Symmetrieachse wird als Exponent der Schwingungsquantenzahl angegeben.

A.2.7 Kopplung zwischen Rotation und Vibration

- Rotation und Vibration sind nicht voneinander unabhängig. Die Schwingungsfrequenzen liegen deutlich oberhalb der Rotationsfrequenzen, d.h. die Trägheitsmomente ändern sich im Verlauf der Rotation.
- Dies wird berücksichtigt, indem die Rotationskonstanten um einen schwingungsabhängigen Term ergänzt werden:

$$B_{v_k} = B_0 \sum \alpha_k^{(B)} \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right). \quad (\text{A.34})$$

- Eine andere Art der Kopplung wird durch die Corioliskraft hervorgerufen. Ein rotierendes Molekül stellt ein beschleunigtes Bezugssystem dar, in dem Bewegungen senkrecht zur Rotationsachse in die dritte verbleibende Richtung abgelenkt werden. Zum einen kann die auftretende Corioliskraft die Rotation beschleunigen oder abbremsen, zum anderen kann sie verschiedene Vibrationsfreiheitsgrade miteinander koppeln, wenn die auftretende Kraft in die Richtung der jeweils anderen Vibration zeigt.

A.2.8 Störungen von Molekülspektren

- Man spricht von Störungen, wenn die Spektren der Moleküle von den vorherigen Überlegungen abweichen.
- Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Born-Oppenheimer Näherung ($\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot}$) nicht mehr gültig ist.
- Zwei Niveaus können koppeln, wenn ihre Potentialkurven nahe beieinander liegen.
- Eine weitere Quelle von Störungen sind Kopplungen zwischen dem Bahndrehimpuls und dem Spin von Elektronen (Vermischen von Singulett- und Triplett-Zuständen). Dies wird in der Schrödingergleichung nur qualitativ durch Vektormodelle berücksichtigt.
- Zwei Zustände können koppeln, wenn das Hamiltonmatrixelement dieser Zustände $\langle \Psi_K | \hat{H} | \Psi_J \rangle$ nicht Null ist (Dies kann geschehen, wenn beim Berechnen der Wellenfunktionen nicht alle Wechselwirkungen berücksichtigt wurden).
- Zwei Zustände können nur koppeln, wenn folgende Punkte erfüllt sind:
 1. Der Drehimpuls der beiden Zustände muss gleich sein.

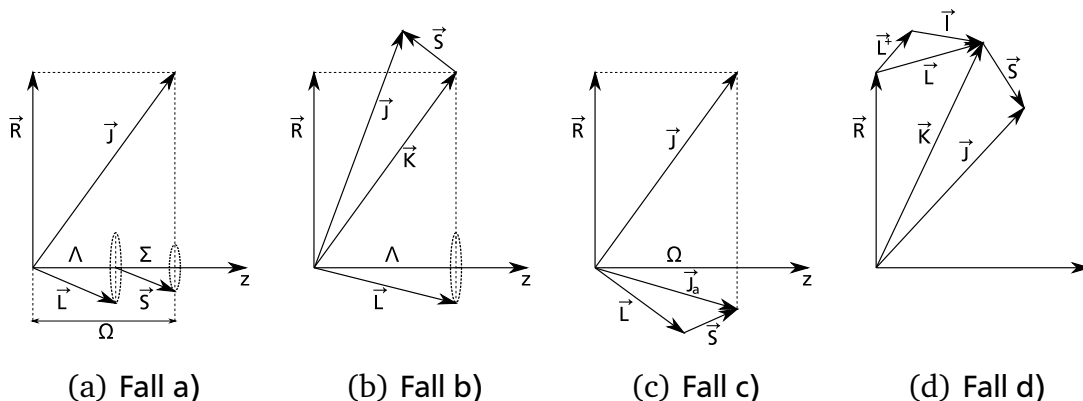


Abb. A.1.: Die Diagramme zeigen die Vektormodelle für die Hundschen Fälle der Drehimpulskopplung.

2. In Molekülen mit Inversionszentrum muss die Parität der beiden Zustände gleich sein.
 3. In homonuklearen diatomaren und linearen symmetrischen Molekülen muss die Symmetrie der Zustände gleich sein.
 4. In linearen Molekülen, in denen Λ wohldefiniert ist, muss für die beiden Zustände $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ gelten. $\Delta\Lambda = 0$ Störungen heißen homogen, $\Delta\Lambda = \pm 1$ Störungen heißen heterogen, sie können nur in rotierenden Molekülen oder Molekülen mit vibratorischem Drehmoment auftreten.
- **Adiabatische und Diabatische Basis:** Man teilt den Hamiltonoperator in einen ungestörten (\hat{H}_0) und einen gestörten Anteil (\hat{H}') auf:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{T}_{vib} + \hat{T}_{rot} = \hat{H}_0 + \hat{H}'. \quad (\text{A.35})$$

Die Zuordnung der einzelnen Terme zum ungestörten bzw. gestörten Anteil hängt vom Problem ab. Wählt man als ungestörten Anteil den kinetischen Anteil aus, so erhält man als Lösung des ungestörten Problems die adiabatischen Potentialkurven, die sich für eine Variation von R nicht schneiden (aber tw. kompliziert sind). Die kinetische Energie dann verschiedene elektronische Zustände. Wählt man als Basisfunktionen einfachere, genäherte Kurven, die sich auch schneiden können, so nennt man dies eine diabatische Basis. Hier erzeugt auch die elektrostatische Wechselwirkung Störungen.

- Gibt es eine Kopplung zwischen zwei Zuständen, so werden ihre Energien symmetrisch verschoben.
- Die **Hundschen Fälle** der Drehimpulskopplung (siehe auch Abb. A.1):

- a) (Siehe Abb. A.1(a)) Die Kopplung des Elektronenspins \mathbf{S} mit dem Magnetfeld, das durch die Präzession des elektronischen Bahndrehimpulses \mathbf{L} entsteht, ist stärker als die zwischen \mathbf{L} und \mathbf{S} . Beide präzedieren unabhängig um die Symmetrieachse. Wohldefinierte Quantenzahlen sind die Projektionen Λ und Σ von \mathbf{L} und \mathbf{S} auf die Symmetrieachse in z-Richtung, sowie ihre Summe $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ergibt sich aus dem Rotationsdrehmoment \mathbf{R} senkrecht zur Symmetrieachse und den Projektionen Λ und Σ mit $\mathbf{J} = \mathbf{R} + (\Lambda + \Sigma)\mathbf{z}$. Ein Satz guter Quantenzahlen ist $(n, J, S, \Lambda, \Sigma, \Omega)$, wobei n alle übrigen zur Definition des Zustands notwendigen Quantenzahlen beschreibt (u.a. Vibrationsquantenzahlen, Nummer des elektronischen Zustands). Als ungestörter Hamiltonoperator wird $\hat{H}_0 = \hat{H}_{el} + \hat{B}J^2$ gewählt, und als Basisfunktionen $|nJS\Omega\Lambda\sigma\rangle$.
- b) (Siehe Abb. A.1(b)) Die Kopplung des Bahndrehimpulses der Elektronen mit der Molekülachse ist stärker als mit dem Elektronenspin (schwache Spin-Orbit Kopplung). Die Projektion $\Lambda\mathbf{z}$ von \mathbf{L} und der Vektor \mathbf{R} koppeln zum Drehimpuls $\mathbf{K} = \Lambda\mathbf{z} + \mathbf{R}$, der dann mit dem Spin \mathbf{S} zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S}$ koppelt. Als ungestörter Hamiltonian wird $\hat{H}_0 = \hat{H}_{el} + \hat{B}K^2$ gewählt.
- c) (Siehe Abb. A.1(c)) Die Spin-Orbit Kopplung ist stärker als die zwischen \mathbf{L} und der Molekülachse (z.B. schwere Elemente im Molekül). \mathbf{L} und \mathbf{S} koppeln zum elektronischen Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}_{el} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ mit der Projektion $\Omega\mathbf{z}$, die dann mit dem molekularen Rotationsdrehimpuls \mathbf{R} zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \Omega\mathbf{z} + \mathbf{R}$ koppelt. Als ungestörter Hamiltonian wird $\hat{H}_0 = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{so} + \hat{B}J^2$ gewählt, mit den Basisfunktionen $|nJ\Omega\rangle$. Die Quantenzahlen Λ und Σ sind nicht definiert.
- d) (Siehe Abb. A.1(d)) In hoch angeregten Molekülen (Rydberg Zustand) ist die Kopplung des elektronischen Bahndrehimpulses \mathbf{l} des Rydberg-elektrons mit der Molekülachse schwächer als mit dem Drehimpuls der Rotation \mathbf{R} . Daher koppelt der Bahndrehimpuls des Ionenrumpfs mit dem Bahndrehimpuls des Rydberg-elektrons zum Bahndrehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{l} + \mathbf{L}^+$, der dann mit dem Rotationsdrehimpuls \mathbf{R} zu $\mathbf{K} = \mathbf{L} + \mathbf{R}$ koppelt. Mit N wird die Projektion von \mathbf{K} auf die Rotationsachse bezeichnet, mit N^+ diejenige von $\mathbf{K} - \mathbf{l} = \mathbf{L}^+ + \mathbf{R}$. Der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S}$ entsteht durch Kopplung des Elektronenspins an \mathbf{K} . Als ungestörter Hamiltonoperator wird $\hat{H}_0 = \hat{H}_{el} + \hat{B}N^{+2}\hat{B}(J^+l^- + J^-l^+)$ verwendet, mit $J^\pm = J_x \pm J_y$ und $l^\pm = l_x \pm l_y$. Die Basisfunktionen sind $|nJSNN^+\rangle$.

A.2.9 Verschiedene Störungstypen

Elektrostatische Wechselwirkung Kann nur bei elektronischen Zuständen gleicher Symmetrie, Multiplizität und dem gleichen Satz an Quantenzahlen Λ , Σ und S auftreten. Betrachtet man sie in der adiabatischen Basis, tritt sie auf, wenn zwei adiabatische Potentialkurven energetisch nahe beieinander liegen. Die Störung durch den kinetischen Anteil drückt die Potentialkurven auseinander. In der diabatischen Basis tritt sie auf, wenn sich die Potentialkurven zweier diabatischer Basisfunktionen schneiden. Die Störung durch den elektronischen Anteil sorgt für eine schnelle Variation der Anteile der Linearkombination des Zustands und verhindert so ein Kreuzen der Zustände.

Spin-Orbit Kopplung Spin und Bahndrehimpuls eines Elektrons koppeln und können damit Zustände mit unterschiedlichem Λ und Σ koppeln und eine Feinstrukturaufspaltung, in Linien mit gleichem Λ aber unterschiedlicher Projektion des Spins Σ , hervorrufen. Diese sind äquidistant, wenn nicht einzelne Linien durch Spin-Orbit Kopplung mit anderen Zuständen verschoben werden. Die Auswahlregeln für das Nichtverschwinden des Matrixelements

$$\langle n_i, \Lambda_i, S_i, \Omega_i, v_i | \hat{H}^{s,l} | n_j, \Lambda_j, S_j, \Omega_j, v_j \rangle \quad (\text{A.36})$$

sind $\Delta J = 0$, $\Delta S = 0, \pm 1$, $\Delta \Omega = 0$, woraus entweder $\Delta \Lambda = \Delta \Sigma = 0$ oder $\Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = \pm 1$ folgt.

In nichtlinearen Molekülen ist die Spin-Orbit Kopplung meist klein, da aufgrund der fehlenden Zylindersymmetrie keine Präzession des Drehimpulses möglich ist.

Rotationsstörungen Zwei Rotationszustände mit $\Delta \Omega = \pm 1$ und $\Delta \Lambda = \pm 1$ können koppeln und werden dabei energetisch leicht verschoben. Elektronische Zustände mit $\Lambda > 0$ sind zweifach entartet. Diese Entartung wird durch die Kopplung aufgehoben. Eine der beiden Komponenten wird energetisch verschoben, wobei die beiden Komponenten unterschiedliche Symmetrie haben. Bei Multipllett-Zuständen ist diese Aufspaltung für die verschiedenen Feinstrukturkomponenten unterschiedlich.

Des Weiteren kann es zu einer Spin-Rotationskopplung kommen. Der Elektronenspin kann verschiedene Ausrichtungen bzgl. des durch die Rotation des Moleküls entstehenden Magnetfeldes annehmen. Die Kopplung führt zu einer Aufspaltung des Zustands.

Vibrationskopplung Wenn das Potential, in dem die Vibrationsschwingungen stattfinden, anharmonisch wird, koppeln die verschiedenen Vibrationsfreiheitsgrade miteinander. Die Energie wird zwischen ihnen umverteilt (*internal*

vibrational redistribution(IVR)), wobei die Verteilung zufällig auf alle energetisch möglichen Zustände erfolgt. Dies geschieht auf einer Pikosekunden-Zeitskala. Koppelt der angeregte Zustand mit optisch nicht zugänglichen Zuständen, so wird die Fluoreszenzintensität reduziert, aber die Lebensdauer erhöht. Diese Art der Kopplung ist tw. auch für hoch angeregte Vibrationszustände des Grundzustands möglich.

Renner-Teller Kopplung In linearen Molekülen mit einem im linearen Zustand entarteten elektronischen Niveau kann die Potentialkurve durch die Biegeschwingung in zwei Potentialkurven ($E^+(\phi)$ und $E^-(\phi)$) gesplittet werden, deren Energie vom Biegewinkel ϕ abhängt. Die energetisch höher liegende Potentialkurve hat ein Minimum bei $\phi = 0$, die andere entweder ebenfalls eines bei $\phi = 0$ oder aber zwei Minima bei $\phi = \pm\delta$. Der Bahndrehimpuls der Elektronen mit $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ und der vibratorische Drehimpuls aus der Biegeschwingung mit $l = 0, 1, 2, \dots$ ergeben zusammen den vibronischen Drehimpuls $K = |\pm\Lambda \pm l|$. Das Aufspalten in diese Niveaus wird Renner-Teller Effekt genannt. Z.B. wird ein elektronischer Π -Zustand mit $\Lambda = \pm 1$ und einer Biegeschwingung mit $\nu_2 = 1, l = \pm 1$ in vier Niveaus mit $K = |+1 + 1| = 2, K = |-1 - 1| = 2, K = |+1 - 1| = 0$ und $K = |-1 + 1| = 0$ aufgespalten. Der Renner-Teller Effekt kann auch als Corioliswechselwirkung zwischen dem elektronischen und dem vibratorischen Drehimpuls aufgefasst werden.

Jahn-Teller Effekt Der Jahn-Teller Effekt ist das Analogon zum Renner-Teller Effekt bei nichtlinearen Molekülen.

Predissoziation Ein angeregter Zustand in der Nähe des Dissoziationslimits kann durch Kopplung an kontinuierliche Zustände eines anderen elektronischen Zustands über dem Dissoziationslimit dissoziieren. Es gibt zwei mögliche Fälle:

- a) Prädissoziation durch Rotation kommt vor, wenn durch Rotation eine Barriere über das Dissoziationslimit hinaus entsteht. Das Molekül tunnelt durch diese Barriere und dissoziiert.
- b) Prädissoziation durch Kopplung an einen nicht bindenden elektronischen Zustand.

Prädissoziation kann durch eine Verbreiterung der Absorptionslinie und eine Verkürzung der Lebensdauer nachgewiesen werden.

Autoionisation Liegt ein gebundener Zustand eines Molekül energetisch über dem Zustand des molekularen Ions, so kann er mit dem Zustand des Ions koppeln und ionisiert werden. Im Gegensatz zur Autoionisation eines Atoms reicht es in Molekülen, wenn ein Elektron angeregt ist.

Strahlungslose Übergänge Ein Molekül kann strahlungslos von einem Zustand in einen anderen, energetisch gleichen Zustand übergehen, z.B. von einem angeregten elektronischen Zustand in einen niedrigeren elektronischen Zustand, der aber rotatorisch und/oder vibratorisch höher angeregt ist. Die Lebensdauer eines Zustands wird dadurch verkürzt und kann von den strahlungslosen Übergängen dominiert werden. Umwandlungen zwischen verschiedenen Singulett-Zuständen werden interne Umwandlung (IC=*internal conversion*) genannt, solche zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen *inter system crossing* (ICS).

Literaturverzeichnis

- [1] M. Schlosshauer, Decoherence and the Quantum-to-Classical Transition (Springer-Verlag 2007).
- [2] E. Schrödinger, Die gegenwärtige Situation der Quantenmechanik, *Die Naturwissenschaften*, **23** (1935) 807–812.
- [3] E. Schrödinger, Die gegenwärtige Situation der Quantenmechanik, *Die Naturwissenschaften*, **23** (1935) 823–828.
- [4] E. Schrödinger, Die gegenwärtige Situation der Quantenmechanik, *Die Naturwissenschaften*, **23** (1935) 844–849.
- [5] T. Young, The Bakerian Lecture: Experiments and Calculations Relative to Physical Optics, *Royal Society of London Philosophical Transactions Series I*, **94** (1804) 1–16.
- [6] S. Parker, A Single-Photon Double-Slit Interference Experiment, *American Journal of Physics*, **39** (1971) 420–424.
- [7] R.P. Feynman, Simulating Physics with Computers, *International Journal of Theoretical Physics*, **21** (1982) 467–488.
- [8] D. Deutsch, Quantum Theory, the Church-Turing Principle and the Universal Quantum Computer, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **400** (1985) 97–117.
- [9] A.M. Turing, On Computable Numbers, with an Application to the Entscheidungsproblem, *Proc. London. Math. Soc.*, **s2-42** (1937) 230–265.
- [10] L.K. Grover, Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack, *Phys.Rev.Lett.*, **79** (1997) 325–328.
- [11] P.W. Shore, Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and discrete Logarithms on a Quantum Computer, *SIAM J.Comput.*, **26** (1997) 1484–1509.
- [12] D.P. DaVincenzo, The Physical Implementation of Quantum Computing, *Fortschr. Phys.*, **48** (2000) 771–783.
- [13] L.M.K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C.S. Yanonni, M.H. Sherwood und I.L. Chuang, Experimental realization of Shor’s quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance, *Nature*, **414** (2001) 883–887.

-
- [14] J.R. Huber, Quantum Beat Spectroscopy of Molecules, *Comments At. Mol. Phys.*, **23** (1990) 271.
- [15] H. Bitto und J.R. Huber, Molecular quantum beat spectroscopy, *Optics Communications*, **80** (1990) 184–198.
- [16] R.T. Carter und J.R. Huber, Quantum beat spectroscopy in chemistry, *Chem.Soc.Rev.*, **29** (2000) 305–314.
- [17] H. Ring, R.T. Carter und J.R. Huber, Creation and manipulation of coherences in molecules with a pulsed magnetic field, *Eur.Phys.J.D*, **4** (1998) 73–81.
- [18] H. Ring, R.T. Carter und J.R. Huber, Creation and Phase Control of Molecular Coherences Using Pulsed Magnetic Fields, *Laser Physics*, **9** (1998) 253–258.
- [19] H. Ring, R.T. Carter und J.R. Huber, Measurement of the Majorana effect in a molecule using a switched magnetic field and quantum beat detection, *Eur.Phys.J.D*, **6** (1999) 487–493.
- [20] J.R. Huber, persönliche Mitteilung.
- [21] N. Ochi, H. Watanabe, S. Tsuchiya und S. Koda, Rotationally resolved laser-induced fluorescence and zeeman quantum beat spectroscopy of the V^1B_2 state of jet-cooled CS_2 , *Chemical Physics*, **113** (1987) 271–285.
- [22] D.L. Warnaar und S.J. Silvers, Zeeman quantum beat spectroscopy of higher rovibrational levels of the V^1B_2 state of carbon disulfide, *Chem.Phys.*, **180** (1993) 89–98.
- [23] H. Bitto, A. Levinger und J.R. Huber, Optical- radio-frequency double resonance spectroscopy with quantum beat detection, *Z.Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, **28** (1993) 303–310.
- [24] H. Bitto, A. Ruzicic und J.R. Huber, Dynamics of selected rovibronic eigenstates in the V system of carbon disulfide $^{12,13}CS_2$, *Chemical Physics*, **189** (1994) 713–724.
- [25] H. Bitto und J.R. Huber, Molecular Quantum Beats. High-Resolution Spectroscopy in the Time Domain, *Acc. Chem. Res.*, **25** (1992) 65–71.
- [26] A. Levinger, H. Bitto und J.R. Huber, Quantum beats of optically excited molecular states dressed by radio-frequency photons, *Optics Communications*, **103** (1993) 381–386.

-
- [27] W.C. Price und D.M. Simpson, The absorption spectra of sulphur dioxide and carbon disulfide in the vacuum ultra-violet, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **165** (1938) 272–291.
- [28] B. Kleman, The near-ultraviolet absorption spectrum of CS₂, *Canadian Journal of Physics*, **41** (1963) 2034–+.
- [29] Ch.Jungen, D.N.Malm und A.J.Merer, Ultraviolet absorption of CS₂ near the N₂ laser wavelength (3371Å), *Chemical Physics Letters*, **16** (1972) 302–305.
- [30] Ch. Jungen, D. N. Malm und A. J. Merer, Analysis of a $^1\Delta_u-^1\Sigma_g^+$ transition of CS₂ in the near ultraviolet, *Canadian Journal of Physics*, **51** (1973) 1471–+.
- [31] D.T. Cramb, H. Bitto und J.R. Huber, Spin uncoupling in 3A_2 CS₂ studied by high-resolution Zeeman and hyperfine quantum beat spectroscopy, *J.Chem.Phys.*, **96** (1992) 8761–8769.
- [32] T. Imamura, N. Tamai, Y. Fukuda, I. Yamazaki, S. Nagakura, H. Abe und H. Hayashi, External magnetic field effect on the fluorescence of CS₂ excited to the V¹B₂ state with nanosecond and picosecond dye lasers, *Chemical Physics Letters*, **135** (1987) 208–212.
- [33] H.T. Liou, H. Yang, N.C. Wang und R.W. Joy, Successive single rotational level radiative decay lifetime measurements of CS₂: evidence of state mixing caused by rotational coupling, *Chem.Phys.Lett.*, **178** (1991) 80–88.
- [34] D.T. Cramb, S.C. Wallace und H. Bitto, Coherent picosecond phenomena in V ¹B₂ CS₂, *Chem.Phys.Lett.*, **206** (1993) 515–520.
- [35] J.P. Pique, J. Manners, G. Sitja und M. Joyeaux, Intra-inter polyad mixing and breaking of symmetric-antisymmetric selection rule in the vibrational spectra of CS₂ molecule, *J.Chem.Phys.*, **96** (1992) 6495–6506.
- [36] A. Habib, R. Görgen, G. Brasen, R. Lange und W. Demtröder, Sub Doppler laser spectroscopy of the $^1B_2(^1\Delta_u)$ state of CS₂ in a cold molecular beam, *J.Chem.Phys.*, **101** (1994) 2752–2761.
- [37] A. Habib, R. Lange, G. Brasen und W. Demtröder, Sub-Doppler Zeeman Spectroscopy of the CS₂ Molecule, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99** (1995) 265–274.
- [38] Th. Weyh und W. Demtröder, Lifetime measurements of selectively excited rovibrational levels of the V¹B₂ state of CS₂, *J.Chem.Phys.*, **104** (1996) 6938–6948.

-
- [39] G. Brasen, M. Leidecker, W. Demtröder, T. Shimamoto und H. Kato, New vibrational analysis of the $^1B_2^1\Delta_u$ state of CS_2 , *J.Chem.Phys.*, **109** (1998) 2779–2790.
- [40] Merck KGaA, Schwefelkohlenstoff Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG. April 2004.
- [41] European Commission, European Chemicals Bureau, IUCLID Datasheet, carbon disulfide. 2000.
- [42] Amsler & Frey AG, Chemische Beständigkeit. Januar 2003.
- [43] Wenglor Sensoric GmbH, Materialbeständigkeit Allgemein. Juli 2009.
- [44] Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie WWU, Betriebsanweisung nach §20 GefStoffV für den Umgang mit Schwefelkohlenstoff. Januar 2001.
- [45] A.J. Merer und S.A. Morris, Rotational Perturbation in the Absorption Spectrum of Carbon Disulfide between 3300 and 3450 Å (the U system, *J.Mol.Spec.*, **127** (1988) 425–449.
- [46] H.O. Folkins, C. Lake und E. Miller, US Patent No. 2616793: Preparation of Carbon Disulfide. 1952.
- [47] E. Legeler, US Patent 2200475: Production of Carbon Disulphide. 1940.
- [48] A.G. Gray und H.W. Dettner, *Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung* (Carl Hanser Verlag, München, 1957).
- [49] R.G. Sinclair, A.F. McKay, G.S. Myers und R.N. Jones, The Infrared Absorption Spectra of Unsaturated Fatty Acids and Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2578–2585.
- [50] L.W. Daasch und D.C. Smith, Infrared Spectra of Phosphorus Compounds, *Anal. Chem.*, **23** (1951) 853–868.
- [51] N. Ochi und S. Tsuchiya, Rovibronic level structure of electronically excited acetylene (\tilde{A}^1A_u) in a supersonic jet as studied by laser-induced fluorescence and Zeeman quantum beat spectroscopy, *Chem.Phys.*, **152** (1991) 319–336.
- [52] H. Watanabe und S. Tsuchiya, Zeeman quantum beat spectroscopy applied to the $\tilde{A}^1A_2-\tilde{X}^1A_1$ transition of SO_2 , *J.Chem.Phys.*, **82** (1985) 5310–5317.
- [53] Th. Walther, IR-UV und UV-IR Doppelresonanzspektroskopie zur Untersuchung der Dynamik mehratomiger Moleküle, Dissertation, Philosophische Fakultät II der Universität Zürich, 1994.

-
- [54] W. Lange und J. Mlynek, Quantum Beats in Transmission by Time-Resolved Polarization Spectroscopy, *Phys.Rev.Lett.*, **40** (1978) 1373–1375.
- [55] H. Harde, H. Burggraf, J. Mlynek und W. Lange, Quantum beats in forward scattering: subnanosecond studies with a mode-locked dye laser, *Optics Letters*, **6** (1981) 290–292.
- [56] J. Mlynek und W. Lange, A Simple Method of Observing Coherent Ground State Transients, *Optics Communications*, **30** (1979) 337–340.
- [57] T.W. Ducas, M.G. Littmann und M.L. Zimmermann, Observation of Oscillations in Resonance Absorption from a Coherent Superposition of Atomic States, *Phys.Rev.Lett.*, **35** (1975) 1752–1754.
- [58] E. Sokell, S. Zamith, M.A. Bouchene und B. Girard, Polarization-dependent pump-probe studies in atomic fine-structure levels: towards the production of spin-polarized electrons, *J. Phys. B: At.Molec.Opt.Phys.*, **33** (2000) 2005–2015.
- [59] S. Haroche, High Resolution Laser Spectroscopy (Springer-Verlag1976).
- [60] R. Zygan-Maus und H.H. Wolter, Quantum Beats in Absorption, *Physics Letters*, **64A** (1978) 351–353.
- [61] H.Abramczyk, Introduction to Laser Spectroscopy (Elsevier2005).
- [62] E. Hack und J.R. Huber, Quantum beat spectroscopy of molecules, *International Reviews in Physical Chemistry*, **10** (1991) 287–317.
- [63] H. Haken und H.Ch. Wolf, Atom- und Quantenphysik (Springer-Verlag1980).
- [64] K. Bethge, G. Gruber und T. Stöhler, Physik der Atome und Moleküle (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2004).
- [65] B.H. Brandsen und C.J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules (Prentice Hall2003).
- [66] N.G. Adams, M.Y. Amusia, N. Andersen, N.G. Badnell, T. Bartsch, K. Bartschat, W.E Baylis, A.K. Bhatia, H. Bichsel, R.W. Boyd, J.M. Brown, H. Buijs, P. Burke, D. Caldwell, M.M Cassar, K. Chance, R.Y. Chiao, L. Cocke, J.S. Cohen, B. Crasemann, D.R. Crosley, D. Crothers, L.J. Curits, A. Dalgarno, A.J. Dobbyn, G.W.F. Drake, J.H. Eberly, G.T. Emery, V. Engel, P. Engelking, K.M. Evenson, J.M. Farrar, G. Feldmann, P.D. Feldmann, C.F. Fischer, V. Flambaum, M.R. Flannery, D.R. Flower, A.L. Ford, J.L. Fox, M. Freyberger, T. Fulton, A.L. Gaeta, A. Gallagher, T.F. Gallagher, M. Gargaud, A. Garscadden, J. Glass, S.P. Goldmann, I.P. Grant, D.C. Griffin, W.G. Harter, C.

Henkel, E. Herbst, R.N. Hill, D.L. Huestis, M. Inokuti, T. Ishihara, J. Javanainen, E.T. Jensen, B.R. Judd, A.A. Kachanov, I. Kanik, S.G. Karshenboim, K.P. Kirby, Sir P.L. Knight, M.O. Krause, K.C. Kulander, P.G. Kwiat, Y.T. Lee, S. Lepp, M. Lewenstein, J.D. Louck, J.H. Macek, M.L. Mandich, S.T. Manson, W.C. Martin, J.F. McCann, R. McCarroll, F. McCausland, W.J. McConkey, R.P. McEachran, J.H. McGuire, D. Meschede, P. Meystre, P.W. Milonni, P.J. Mohr, D.H. Mordaunt, J.D. Morgan III, M.S. Murillo, E.E. Nikitin, R.F. O'Connell, F. O'Rourke, R.E. Olson, B.A. Paldus, J. Paldus, G. Peach, R.T. Pedlow, D.J. Pegg, E. Peik, R. Phaneuf, M.S. Pindzola and E.H. Pinnington, R.C. Powell, J.F. Reading, J.R. Sapirstein, S. Scheel, A. Schenzel, R. Schinke, W.P. Schleich, D.R. Schulz, M. Schulz, P.L. Smith, A.F. Starace, G. Stark, A. Stauffer, A.M. Steinberg, S. Stenholm, J.C. Straton, M.R. Strayer, C.R. Stroud Jr., A.G. Suits, B.N. Taylor, A. Temkin, S. Trajmar, E. Träbert, T. Uzer, K. Vogel, J.C. Weisheit, W.L. Wiese, M. Wilkens und D.R. Yarkony, *Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics* (Springer Science+Business Media Inc. 2006).

- [67] R.N. Zare, Molecular Level-Crossing-Spectroscopy, *J.Chem.Phys.*, **45** (1966) 4510–4518.
- [68] I.V. Hertel und C.P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1, Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie* (Springer-Verlag 2008).
- [69] D. Meschede, *Gerthsen - Physik* (Springer-Verlag 2006).
- [70] W. Demtröder, *Molecular Physics* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2003).
- [71] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons* (Springer-Verlag 2006).
- [72] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper* (Springer-Verlag 2005).
- [73] W. Weltner, *Magnetic atoms and molecules* (Dover Publ. 1983).
- [74] H.J. Eichler, A. Fleischer, J. Kross, M. Krystek, H. Lang, H. Niedrig, H. Rauch, G. Schmahl, H. Schoenebeck, E. Sedlmayr, H. Weber und K. Weber, *Bergmann Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3: Optik* (Walter de Gruyter 1993).
- [75] E. Hack, H. Bitto und J.R. Huber, Stark quantum beat spectroscopy of polyatomic molecules, *Z.Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, **18** (1991) 33–44.

-
- [76] J.N. Dodd, R.D. Kaul und D.M. Warrington, The modulation of resonance fluorescence excited by pulsed light, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **84** (1964) 176.
- [77] J.N. Dodd, W.J. Sandle und D. Zissermann, Study of resonance fluorescence in cadmium: Modulation effects and lifetime measurements, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **92** (1967) 497.
- [78] T. Hadeshi und W.A. Nierenberg, Direct observation of quantum beats due to coherent excitation of nondegenerate excited states by pulsed electron impact, *Phys.Rev.Lett.*, **14** (1965) 891–892.
- [79] H.J. Andrä, Zero-field quantum beats subsequent to beam-foil excitation, *Phys.Rev.Lett.*, **25** (1970) 325–327.
- [80] T.W. Hänsch, L.S. Shahin und A.L. Schawlow, High-Resolution Saturation Spectroscopy of the Sodium D Lines with a Pulsed Tunable Dye Laser, *Phys.Rev.Lett.*, **27** (1971) 707–710.
- [81] T.W. Hänsch, Repetively Pulsed Tunable Dye Laser for High Resolution Spectroscopy, *Applied Optics*, **11** (1972) 895–898.
- [82] W. Gornik, D. Kaiser, W. Lange, J. Luther und H.H. Schulz, Quantum Beats under Pulsed Dye Laser Excitation, *Optics Communications*, **6** (1972) 327–328.
- [83] S. Haroche, J.A. Paisner und A.L. Schawlow, Hyperfine Quantum Beats Observed in Cs Vapor under pulsed Dye Laser Excitation, *Phys.Rev.Lett.*, **30** (1973) 948–951.
- [84] S. Haroche, M. Gross und M.P. Silverman, Observation of Fine-Structure Quantum Beats Following Stepwise Excitation in Sodium D States, *Phys.Rev.Lett.*, **33** (1974) 1063–1066.
- [85] Q.H.F. Vrehen, H.M.J. Hikspoors und H.M. Gibbs, Quantum Beats in Superfluorescence in Atomic Cesium, *Phys.Rev.Lett.*, **38** (1977) 764–767.
- [86] A. Hese, A. Renn und H.S. Schweda, Stark Quantum Beats under Pulsed Dye Laser Excitation, *Optics Communications*, **20** (1977) 385–388.
- [87] H. Lundberg und S. Svanberg, Two Quantum-Beat Phenomena observed for Magnetically Tuned Atomic Sublevels, *Optics Communications*, **27** (1978) 235–238.
- [88] G. Leuchs, S.J. Smith, E. Khawaja und H. Walther, Quantum Beats Observed in Photoionization, *Optics Communications*, **31** (1979) 313–316.

-
- [89] F.H.M. Faisal, R. Wallenstein und R. Teets, Time resolved fluorescence spectroscopy of two-photon-excited singlet states of mercury, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys*, **13** (1980) 2027–2035.
- [90] R. Wallenstein, J.A. Paisner und A.L. Schawlow, Observation of Zeeman Quantum Beats in Molecular Iodine, *Phys.Rev.Lett.*, **32** (1974) 1333–1336.
- [91] P. Lebow, F. Raab und H. Metcalf, Measurement of g Factors by Quantum Beats in the OH free Radical, *Phys.Rev.Lett.*, **42** (1979) 85–88.
- [92] J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick und J.D. McDonald, Quantum Beats in Single Rovibronic State Fluorescence of Biacetyl, *Chem.Phys.Lett.*, **61** (1979) 195–198.
- [93] P.J. Brucat und R.N. Zare, $\text{NO}_2 \tilde{A}^2\text{B}_2$ state properties from Zeeman quantum beats, *J.Chem.Phys.*, **78** (1983) 100–111.
- [94] M. Dubs, J. Mühlbach, H. Bitto, P. Schmidt und J.R. Huber, Hyperfine quantum beats and Zeeman spectroscopy in the polyatomic molecule propynal $\text{HC}\equiv\text{CCHO}$, *J.Chem.Phys.*, **83** (1985) 3755–3767.
- [95] P. Schmidt, H. Bitto und J.R. Huber, Excited state dipole moments in a polyatomic molecule determined by Stark quantum beat spectroscopy, *J.Chem.Phys.*, **88** (1988) 696–704.
- [96] G.W. Loge, J.J. Tiee und F.B. Wampler, Fluorescence lifetimes and Zeeman quantum beats of single rotational levels in $^3\text{B}_2$ carbon disulfide, *J.Chem.Phys.*, **84** (1986) 3624–3629.
- [97] S. Kasahara, Y. Hasui, K. Otsuka, M. Baba, W. Demtröder und H. Kato, High resolution laser spectroscopy of the $\text{CS}_2 \text{ C } ^1\Pi_u$ state: Perturbation and predissociation, *J.Chem.Phys.*, **106** (1997) 4869–4876.
- [98] H. Kato, Y. Taroura, S. Kasahara und M. Baba, M-resolved Zeeman spectra of rotational lines in the 9U band of CS_2 and splittings of the $^3\text{A}_2(^3\Delta_u)$ state, *J.Chem.Phys.*, **110** (1998) 4724–4729.
- [99] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering* (Springer-Verlag2006).
- [100] J. Eichler und H.J. Eichler, *Laser* (Springer-Verlag2006).
- [101] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press2003).
- [102] P.C. Beaumont, D.G. Johnson und B.J. Parsons, Photophysical Properties of Laser Dyes: Picosecond Laser Flash Photolysis Studies of Rhodamine 6G, Rhodamine B and Rhodamine 101, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **89** (1993) 4185–4191.

-
- [103] L.A. Bloomfield, Excimer-Laser Pumped Infrared Dye Laser at 907-1023 nm, *Optics Communications*, **70** (1989) 223–224.
- [104] W.R. Rapoport und C.P. Khattak, Titanium sapphire laser characteristics, *Applied Optics*, **27** (1988) 2677–2679.
- [105] P. Bado, C. Dupuy, K.R. Wilson, R. Boggy, J. Bowen und S. Westra, High Efficiency Picosecond Pulse Generation in the 675-930 nm Region from a Dye Laser synchronously pumped by an Argon-Ion Laser, *Optics Communications*, **46** (1983) 241–243.
- [106] G.P.A. Malcolm und A.I. Ferguson, Ti:sapphire laser pumped by a frequency doubled diode pumped Nd:YLF laser, *Optics Communications*, **82** (1991) 299–304.
- [107] H.A. Kruegel und L. Klein, High peak power output, high PRF by cavity dumping a Nd:YAG Laser, *Applied Optics*, **15** (1976) 466–471.
- [108] T.D. Raymond und A.V. Smith, Injection-seeded titanium-doped-sapphire laser, *Optics Letters*, **16** (1991) 33–35.
- [109] P. Brockman, C.H. Bair, J.C. Barnes, R.V. Hess und E.V. Browell, Pulsed injection control of a titanium-doped sapphire laser, *Optics Letters*, **11** (1986) 712–714.
- [110] G.A. Rines und P.F. Moulton, Performance of gain-switched $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ unstable-resonator lasers, *Optics Letters*, **15** (1990) 434–436.
- [111] L.A. Rahn, Feedback stabilization of an injection-seeded Nd:YAG laser, *Applied Optics*, **24** (1985) 940–942.
- [112] S.W. Hendersen, E.H. Yuen und E.S. Fry, Fast resonance-detection technique for single-frequency operation of injection-seeded Nd:YAG lasers, *Optics Letters*, **11** (1986) 715–717.
- [113] R.W.P. Drever, J.L. Hall, F.V. Kovalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley und H. Ward, Laser Phase and Frequency Stabilization Using an Optical Resonator, *Appl. Physics B*, **31** (1983) 97–105.
- [114] T.W. Hänsch und B. Couillaud, Laser frequency stabilization by polarization spectroscopy of a reflecting reference cavity, *Optics Communications*, **35** (1980) 441–443.
- [115] K. Nakagawa, M. Kourogi und M. Ohtsu, Frequency noise reduction of a diode laser by using the FM sideband technique, *Optics Letters*, **17** (1992) 934–936.

-
- [116] A. Assion, T.E. Bauer, T. Baumert, D. Bertram, K. Bonrad, M. Born, A. Borsutzky, H. Brand, R.P. Breault, M. Brinkmann, U. Brinkmann, R. Brunner, G.F. Burr, K. Buse, C. Click, H. Coufal, M.J. Davis, W. Demtröder, H. Ehlers, R. Engelbrecht, M. Fally, Y.H. Fan, E. Geißler, A. Ghatak, A. Goushcha, D. Grischkowsky, R. Haglund, S. Hansmann, J. Hayden, J. Hein, S.W. Hell, J. Helmke, H. Hillmer, G. Huber, M. Imlau, K. Inoue, T. Jüstel, J.L. Kaiser, F. Krausz, E. Krätzig, S. Kück, A. LHuillier, B. Lengeler, M. Letz, G. Leuchs, N. Lindlein, D. Lo, S. Longhi, R. Malz, W. Mannstadt, G. Marowsky, D. Martin, B. Messerschmidt, K. Midorikawa, G.J. Milburn, K. Ohtaka, M. Ohtsu, R.A. Paquin, A.B. Peterson, K. Pfeilsticker, U. Platt, M. Pollnau, S. Reichel, H.D. Reidenbach, H. Ren, D. Ristau, S. Ritter, E. Saldin, R. Sauerbrey, E. Schneidmiller, B. Schreder, C.G. Schroer, M.W. Sirgrist, G.T. Sincerbox, E. Soergel, S. Steinberg, S. Svanberg, O. Svelto, B. Tabbert, K. Thyagarajan, M.G. Turner, G.D. Valle, M. Vollmer, M. Wollenhaupt, S.T. Wu, H. Wächter, M. Yurkov und A. Zheltikov, *Springer Handbook of Lasers and Optics* (Springer-Verlag 2007).
- [117] P.F. Moulton, Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1986) 125–133.
- [118] L. Ricci, M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. Kijniß und T.W. Hänsch, A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics, *Optics Communications*, **117** (1995) 541–549.
- [119] D. Depenheuer, J. Kohl-Landgraf, H. Gläßer und Th. Walther, A pulsed laser system with large spectral coverage extended by non-linear frequency conversion, *Appl. Physics B*, **97** (2009) 583–589.
- [120] S. De Silvestri, P. Laporta, V. Magni, O. Svelto und B. Majocchi, Unstable laser resonators with super-Gaussian mirrors, *Optics Letters*, **13** (1987) 201–203.
- [121] B.A. Childers, Prismatic Phase Shifter, *Photonics Tech Briefs*, **Sept. 1999** (1999) 1000.
- [122] A.E. Siegmann, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley, California, 1986).
- [123] A. Kasapi, G.Y. Yin und M. Jain, Pulsed Ti:sapphire laser seeded of the gain peak, *Applied Optics*, **35** (1996) 1999–2004.
- [124] B. Kögel, M. Maute, H. Halbritter, F. Riemenschneider, G. Böhm, M.C. Amann und P. Meissner, Long-wavelength MEMS tunable vertical-cavity surface-emitting lasers with high sidemode suppression, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **8** (2006) 370–376.

-
- [125] B. Kögel, H. Halbritter, S. Jatta, M. Maute, G. Böhm, M.C. Amann, M. Lackner, M. Schwarzott, F. Winter und P. Meissner, Simultaneous Spectroscopy of NH_3 and CO Using a > 50 nm Continuously Tunable MEMS-VCSEL, *IEEE Sensors Journal*, **7** (2007) 1483–1489.
- [126] Toptica Photonics AG, Product Catalog 2009/2010, Lasers for Scientific Challenges. 2009.
- [127] J. Kohl-Landgraf, Untersuchung von Kohärenzen in Molekülen mittels Quantenbeatspektroskopie an CS_2 . Master Thesis, TU Darmstadt, Mai 2009.
- [128] K. Kato, Second Harmonic Generation 2048 Å in $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$, *IEEE JQE*, **22** (1986) 1013–1014.
- [129] D. Zhang, Y. Kong und J.Y. Zhang, Optical parametric properties of 532 nm pumped beta-barium-borat near the infrared absorption edge, *Optics Communications*, **184** (2000) 485–491.
- [130] R.C. Eckhardt, H. Masuda, Y.X. Fan und R.L. Byer, Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of KDP, KD^*P , BaB_2O_4 , LiIO_3 , MgO:LiNbO_3 and KTP measured by Phase-Matched Second-Harmonic Generation, *IEEE JQE*, **26** (1990) 922–933.
- [131] D.A. Roberts, Simplified Characterization of Uniaxial and Biaxial Nonlinear Optical Crystals: A Plea for Standardization of Nomenclature and Conventions, *IEEE JQE*, **28** (1992) 2057–2074.
- [132] K. Kato, Temperature-Tuned 90° Phase-Matching Properties of LiB_3O_5 , *IEEE JQE*, **30** (1994) 2950–2952.
- [133] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane und R. Ito, Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients, *J. Opt. Soc. Am. B*, **14** (1997) 2268–2294.
- [134] D.H. Jundt, Temperature-dependent Sellmaier equation for the index of refraction, n_e in congruent lithium niobate, *Optics Letters*, **22** (1997) 1553–1555.
- [135] M.V. Pack, D.J. Armstrong und A.V. Smith, Measurement of the $X^{(2)}$ tensor of the potassium niobate crystal, *J. Opt. Soc. Am. B*, **20** (2003) 2109–2116.
- [136] G. Ghosh, Dispersion of thermo-optic coefficients in a potassium niobate nonlinear crystal, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 3311–3313.
- [137] D.A. Roberts, Dispersion equations for nonlinear optical crystals: KDP, AgGaSe_2 and AgGaS_2 , *Applied Optics*, **35** (1996) 4677–4688.

-
- [138] W. Shi, Y.J. Ding, X. Mu und N. Fernelius, Tunable and coherent nanosecond radiation in the range of 2.7 - 28.7 μm based on difference-frequency generation in gallium selenide, *Appl.Phys.Lett.*, **80** (2002) 3889–3891.
- [139] S. Haidar, E. Niwa, K. Masumoto und H. Ito, Temperature tuning of 5-12 μm by difference frequency mixing of OPO outputs in a AgGaS₂ crystal, *J.Phys.D.*, **36** (2003) 1071–1074.
- [140] U. Simon, F.K. Tittel und L. Goldberg, Difference-frequency mixing in Ag-GaS₂ by use of a high-power GaAlAs tapered semiconductor amplifier at 860 nm, *Optics Letters*, **18** (1993) 1931–1933.
- [141] R.A. Toth, Extensive measurements of H₂¹⁶O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm^{-1} , *Applied Optics*, **33** (1994) 4851–4867.
- [142] J. Yi, Ch. Geppert, R. Horn und K. Wendt, Temporal Control of Pulses from a High-Repetition-Rate Tunable Ti:Sapphire Laser by Active Q-switching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 5066–5070.
- [143] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck und D. Laine, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1 (Oxford University Press 1988).
- [144] H. Zacharias, M.M.T. Loy, P.A. Roland und A.S. Sudbo, Rotational and electronic relaxation in pulsed supersonic beams of NO seeded in He and Ar, *J.Chem.Phys.*, **81** (1984) 3148–3157.
- [145] R.L. Byer und M.D. Duncan, A 100 μsec , 10 Hz pulsed supersonic molecular beam source, *J.Chem.Phys.*, **74** (1981) 2174–2179.
- [146] J.E. Campana, Cluster Ions. I. Methods, *Mass Spectroscopy Reviews*, **6** (1987) 395–442.
- [147] B. Antonelli, S. Marchetti und V. Montelatici, Optical Study of a Pulsed Molecular Beam, *Appl. Physics B*, **28** (1982) 51–54.
- [148] H.S. Zivi, A. Bauder und Hs.H. Günthardt, Microwave Stark Spectroscopy of Continuous Supersonic Molecular Beams: OCS in pure and in Ar- and He-seeded Beams, *Chem.Phys.Lett.*, **83** (1981) 469–473.
- [149] Hamamatsu Photonics K.K., persönliche Mitteilung.
- [150] D. Proch und T. Trickl, A high-intensity multi-purpose piezoelectric pulsed molecular beam source, *Rev.Sci.Instrum.*, **60** (1986) 713–716.
- [151] A. Amrain, M. Quack und U. Schmitt, High-Resolution Interferometric Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy in Supersonic Free Jet Expansions: Carbon Monoxide, Nitric Dioxide, Methane, Ethyn, Propyne and Trifluoromethane, *J.Phys.Chem.*, **92** (1988) 5455–5466.

-
- [152] G. Blanquet, E. Baeten, I. Cauuet, J. Walrand und C.P. Courtoy, Diode - Laser Measurements of Carbon Disulfide and General Rovibronic Analysis, *J.Mol.Spec*, **112** (1985) 55–70.
- [153] P. Andresen, M. Faubel, D. Haeusler, G. Kraft, H.W. Luelf und J.G. Skofronick, Characteristics of a piezoelectric pulsed nozzle beam, *Rev.Sci.Instrum.*, **56** (1985) 2038–2042.
- [154] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy Vol. 2: Experimental Techniques* (Springer-Verlag 2008).
- [155] D. Gerlich, G. Jerke, U. Muck und U. Person. Schnelles Ventil zur Erzeugung sehr kurzer Gasimpulse. Tech. rep., Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 1990.
- [156] J.M Hayes, Analytical Spectroscopy in Supersonic Expansions, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 745–760.
- [157] K. Nishizawa, S. Kubo, A. Doi und H. Kato, Sub-Doppler high-resolution spectroscopy and the Zeeman effect of CS₂ in the near ultraviolet, *J.Chem.Phys.*, **100** (1993) 3394–3406.
- [158] G. Blanquet und J. Walrand, Fourier Transform Infrared Spectrum of CS₂: Analysis of the 3ν₃ Band, *J.Mol.Spec*, **152** (1992) 137–151.
- [159] T. Platz, M. Matheis, Ch. Hornberger und W. Demtröder, High-Resolution Overtone Spectroscopy of Carbon Disulfide CS₂, *J.Mol.Spec*, **180** (1996) 81–84.
- [160] G. Blanquet, J. Walrand, H. Bredohl und I. Dubois, High-Resolution Spectra of Carbon Disulfide ¹²C³²S₂ in the Region of 2 μm, *J.Mol.Spec*, **198** (1999) 43–51.
- [161] AIP Dokumentennummer E-PAPS: E-JCPSA6-109-012831, <http://www.aip.org/epaps/epaps.html> bzw. <ftp://ftp.aip.org/epaps>.
- [162] W. Reith, Bergmann Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Elektromagnetismus*, Vol. Band 2 (Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1999).
- [163] Photomultiplier Tubes R2693, R2693P, Hamamatsu Photonics KK, Electron Tube Center, 1993.
- [164] PdP MosFET IRFP4242, International Rectifier, September 2007.
- [165] Agilent HCPL-7723 & HCPL-0723 50 MBd 2 ns PWD High Speed CMOS Optocoupler, Data Sheet, Agilent Technologies.

-
- [166] HEF4104B, Quad low-to-high voltage translator with 3-state outputs, Product Data Sheet, NXP Semiconductors, 2009.
- [167] International Rectifier, persönliche Mitteilung.
- [168] Fast High Voltage Transistor Switches, Model Series HTS, Application Notes, Behlke Power Electronics GmbH.
- [169] Fast High Voltage Transistor Switches, HTS 41-06-GSM, HTS 61-03-GSM, Behlke Power Electronics GmbH.
- [170] Behlke Power Electronics GmbH, persönliche Mitteilung.
- [171] Dr. W. Umrath, Ed., Grundlagen der Vakuumtechnik (Leybold Vacuum GmbH 2002).
- [172] H. Haken und H.C. Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie (Springer-Verlag 1992).

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

D. Depenheuer, J. Kohl-Landgraf, H. Gläßer und T. Walter, *A pulsed laser system with large spectral coverage extended by non-linear frequency conversion*, Appl. Phys. B (2009) 97: 583-589, DOI 10.1007/s00340-009-3601-1

Konferenzbeiträge

D. Depenheuer und Th. Walther, *Gepulster Titan-Saphir Laser als flexible Lichtquelle*, AMOP-Frühjahrstagung Berlin, 2005, DPG Verhandlungen Q 56.2

D. Depenheuer und Th. Walther, *Ein ns-Ti:Saphir Laser als flexible Lichtquelle*, AMOP-Frühjahrstagung Frankfurt, 2006, DPG Verhandlungen Q 68.2

D. Depenheuer, H. Gläßer, and Th. Walther, *Fourier-transform limited ns-Pulses Tunable Over a Wide Spectral Range Using a Ti:Sapphire Laser and Non-Linear Frequency Conversion Processes*, in CLEO/Europe and IQEC 2007 Conference Digest, (Optical Society of America, 2007), paper CA_26

D. Depenheuer, H. Gläßer und Th. Walther, *Ein ns-Titan:Saphir Laser als nahezu universelle Lichtquelle*, AMOP-Frühjahrstagung Darmstadt, 2008, DPG Verhandlungen Q 4.2

D. Wendland, D. Depenheuer, T. Führer und Th. Walther, *Eine flexible, gepulste Lichtquelle auf Basis eines ns-Titan:Saphir Lasers*, AMOP-Frühjahrstagung Darmstadt, 2008, DPG Verhandlungen Q 54.1

D. Depenheuer, J. Kohl-Landgraf und Th. Walther, *Untersuchung von Schwefelkohlenstoff mittels Quantenbeatspektroskopie*, AMOP-Frühjahrstagung Hamburg, 2009, DPG Verhandlungen Q 55.15

J. Kohl-Landgraf, D. Depenheuer und Th. Walther, *Ein flexibler ns-Titan:Saphir Laser als nahezu universelle Lichtquelle*, AMOP-Frühjahrstagung Hamburg, 2009, DPG Verhandlungen Q 55.20

S. Metzendorf, D. Depenheuer, T. Führer und Th. Walther, *Vertikal emittierende Laserdioden als Seed-Quelle eines gepulsten Titan:Saphir-Lasers*, AMOP-Frühjahrstagung Hannover, 2010, DPG Verhandlungen Q21.71

Betreute Diplom-, Bachelor- und Masterarbeiten

Aufbau eines Hanbury-Brown und Twiss Experiments, Pia Juliane Ginsel, Bachelor Thesis, IAP, TU Darmstadt, Mai 2006

Weiterentwicklung eines gepulsten Ti:Saphir-Lasers und Erweiterung des Spektralbereichs durch nichtlineare Frequenzkonversion, Henning Gläßer, Diplomarbeit, IAP, TU Darmstadt, Juni 2007

Entwicklung eines Gerätes zur M^2 -Bestimmung von Laserstrahlen, J. Simon Metzendorf, Bachelor Thesis, IAP, TU Darmstadt, August 2007

Erzeugung von Strahlung bei 435,8 nm durch resonatorinterne Frequenzverdopplung eines Titan:Saphir Lasers, Ulrich Jäger, Diplomarbeit, IAP, TU Darmstadt, November 2007

Aufbau eines abstimmbaren Titan:Saphir-Lasers mit resonatorinterner Frequenzverdopplung, Christoph Burandt, Bachelor Thesis, IAP, TU Darmstadt, November 2007

Eine flexible, gepulste Lichtquelle auf Basis eines ns-Titan:Saphir-Lasers, Diana Wendland, Master Thesis, IAP, TU Darmstadt, November 2008

Untersuchung von Kohärenzen in Molekülen mittels Quantenbeatspektroskopie an CS₂, Jörg Kohl-Landgraf, Master Thesis IAP, TU Darmstadt, Mai 2009

Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Dynamik im Bereich der Glasübergangstemperatur, Manuela Lukas, Master Thesis, IAP, TU Darmstadt, Dezember 2009

Curriculum Vitae

Perönliche Daten

	Daniel Depenheuer geboren am 07. Juni 1980 in Wiesbaden-Sonnenberg
verheiratet mit	Deborah Depenheuer geb. Schmitt-Illert
Eltern	Regina Maria Depenheuer geb. Kuch Walter Depenheuer

Ausbildung und beruflicher Werdegang

08/1986 - 07/1990	Taubenbergsschule Idstein
08/1990 - 06/1992	Limesschule Idstein
08/1992 - 06/1999	Pestalozzischule Idstein
06/1999	Abitur
07/1999 - 06/2000	Zivildienst, Hohenfeldkliniken Pitzer GmbH & Co. KG, Bad Camberg
10/2000 - 08/2005	Studium der Physik, TU Darmstadt Diplomarbeit, <i>Development of a Pulsed and Fourier Limited Titanium:Sapphire Laser for a Quantum Beat Spectroscopy Application</i> , in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Th. Walther, Institut für angewandte Physik, TU Darmstadt
10/2005 -	Promotionsstudent an der TU Darmstadt, Fachbereich Physik Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt, Institut für angewandte Physik, Arbeitsgruppe Laser und Quantenoptik von Prof. Dr. Th. Walther



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen Danken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Dr. Thomas Walther möchte ich danken, dass er mich für das Thema dieser Arbeit begeistert hat. Trotz der vielen Freiräume die er mit gab, konnte ich doch jederzeit darauf vertrauen bei Problemen ein offenes Ohr zu finden. Auch möchte ich mich für die übertragene Verantwortung in Bezug auf zu betreuende Studenten und Projekte bedanken. Da ich auch hier sehr selbstständig arbeiten durfte, konnte ich viele wertvolle Erfahrungen sammeln.
- Prof. Dr. Gerhard Birkel möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.
- Meinem langjährigen Leidensgenossen Alexander Bertz möchte ich für die gute Atmosphäre in unserem Büro über all die Jahre und seine stete Hilfe bei Problemen aller Art danken. Aus der Bürogemeinschaft entwickelte sich eine gute Freundschaft, die ich nicht mehr missen möchte.
- Jörg Kohl-Landgraf möchte ich für die gemeinsame Arbeit an dem Projekt und seine vielen Guten Ideen danken. Ohne seine Mitarbeit wäre das Projekt heute noch nicht da, wo es ist.
- Dr. Mathias Sinther möchte ich für seinen unermüdlichen Einsatz in der Arbeitsgruppe danken. Sei es nun in organisatorischen oder in experimentellen Fragen. Seine Übersicht über die Arbeitsgruppe, insbesondere über das vorhandene Equipment, war immer wieder beeindruckend.
- Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Walther möchte ich für die gute und lockere Atmosphäre danken. Es hat immer sehr viel Spaß gemacht in dieser Gruppe zu arbeiten. Auch konnte ich stets auf Unterstützung und fruchtbare Diskussionen vertrauen, wenn ich mal wieder nicht weiter wusste. Insbesondere möchte ich meinen Kollegen Tobias Beck, Alexander Bertz, Sabine Euler, Thorsten Führer, Cornelia Lengler, Alexandru Popescu, Andreas Rudolf, Kai Schorstein und Patrick Villwock für die langjährige gute Zusammenarbeit danken.
- Dr. Joachim Holzfuss und Günter Schmutzler danke ich für den steten EDV-Support und Lösung aller diesbezüglicher Probleme, nicht selten bevor ich sie überhaupt bemerkte.

-
- Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die schnelle und zuverlässige Fertigung der Mechaniken, die mindestens zwei Drittel meines Aufbaus ausmachen. Es war immer beruhigend zu wissen mit (mechanischen) Problemen in der Werkstatt stets ein offenes Ohr und meist auch eine gute Lösung zu finden.
 - Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt danke ich für die vielen Hilfestellungen beim Bau meiner Elektroniken und die schnelle Reparatur etlicher Geräte. Ohne diese Hilfe hätte diese Arbeit mit Sicherheit länger gedauert.
 - Frau Walther möchte ich für die Hilfe bei allen organisatorischen und bürokratischen Fragen danken.
 - Besonders möchte ich meiner Frau danken, die mich in all den Jahren meiner Doktorarbeit unterstützt hat. Insbesondere danke ich ihr für die Geduld und Rücksichtnahme in den letzten Wochen, mit denen sie mir den Rücken frei hielt, damit diese Arbeit rechtzeitig fertig werden konnte.
 - Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung, die sie mir von Kindesbeinen an zukommen ließen. Sie erkannten früh meine Begeisterung für die Naturwissenschaften und förderten diese.